

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND 385.

MIT FÜNF TAFELN.



LEIPZIG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG

1911.

Inhaltsanzeige des 385. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Rostock:	
Michaelis, A., Über 5-Aminopyrazole und über Iminopyrine. [Zweite Abhandlung.]	
I. Über substituierte 5-Iminopyrazolone und über 5-Aminopyrazole	1
II. Über substituierte Iminopyrine	44
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald:	
Auwers, K., W. A. Roth und F. Eisenlohr, Thermochemische Untersuchungen. IV. Über Verbrennungswärmen von Terpenen und Styrolen und die Vorausberechnung von Verbrennungswärmen.	102
Harries, C., Nachtrag zu meiner Arbeit über künstliche Kautschukarten	116

Zweites Heft.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin:	
Meisenheimer, Jakob, Optisch aktive Aminoxyde . .	117
Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich:	
Willstätter, Richard, Untersuchungen über Chlorophyll.	
Willstätter, Richard, Arthur Stoll und Max Utzinger, XVII. Absorptionsspektren der Komponenten und ersten Derivate des Chlorophylls. (Dazu fünf Tafeln)	156
Willstätter, Richard, und Yasuhiko Asahina, XVIII. Über die Reduktion des Chlorophylls I .	188

Drittes Heft.

	Seite
Michael, Arthur, und Fritz Zeidler, Zur Chemie der Amylreihe	227
Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover; von Robert Behrend:	
I. Kircher, Wilhelm, Über die Kondensation von Methyluracil mit Formaldehyd	293
II. Bückendorff, Oskar, Über Alkylderivate des Methyluracils	314
Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.:	
Willgerodt, C., und Max Jahn, 2-Jod-5-äthyl-1-methylbenzol und Derivate mit mehrwertigem Jod	328
Willgerodt, C., und Robert Meyer, s-Jodpseudocumol und Derivate	341
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der k. Universität St. Petersburg:	
Tschugaeff, L., und P. Kock, Zur Kenntnis des Cholesterins III	352

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

385. Band.

Mitteilungen
aus dem chemischen Institut der Universität Rostock:

Über 5-Aminopyrazole und über Iminopyrine;

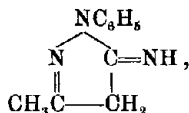
von *A. Michaelis*.

[Zweite Abhandlung.]¹⁾

I. Über substituierte 5-Iminopyrazolone und über 5-Aminopyrazole.

Während die Pyrazolone von vielen Chemikern eingehend studiert sind und auch die Thiopyrazolone²⁾ neuerdings näher untersucht wurden, sind die den Iminopyrinen entsprechenden Iminopyrazolone bis jetzt wenig bekannt.

Eine der Muttersubstanzen derselben ist das 1-Phenyl-3-methyl-5-iminopyrazolon



welches zuerst von Walther³⁾ durch Umlagerung des mit diesem isomeren Cyanacetonphenylhydrazons, später von Michaelis und Gunkel⁴⁾ durch Erhitzen von Anti-

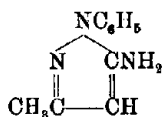
¹⁾ Erste Abhandlung, diese Annalen 339, 117 (1905).

²⁾ Diese Annalen 361, 251 (1909). Stoermer und Johannsen, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3701 (1907).

³⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 55, 143 (1897).

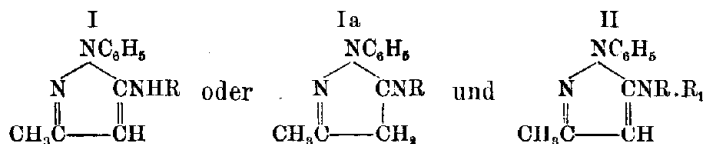
⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 723 (1901).

pyrinchlorid mit kohlensaurem Ammoniak auf hohe Temperatur erhalten und von Michaelis und Brust¹⁾ sowie von Mohr²⁾ näher untersucht worden ist. Man kann dasselbe auch entsprechend der Formel eines 1-Phenyl-3-methyl-5-aminoprazols



konstituiert betrachten, die manche Umsetzungen besser erklärt als die zuerst angegebene.

Von diesem Phenylmethylaminopyrazol leiten sich nun zwei Reihen von Derivaten ab, indem man entweder nur ein Wasserstoffatom der NH_2 -Gruppe oder beide durch Radikale ersetzt:



Der Formel Ia entsprechen die eigentlichen substituierten Iminopyrazolone, während Formel II die Verbindungen umfaßt, die ich als Pseudoalkylanilopyrine ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_1 = \text{Alkyl}$) und als Acetyl- oder Benzoyl-anilino- oder Toluidinopyrazole ($\text{R} = \text{Aryl}$, $\text{R}_1 = \text{Acetyl}$ oder Benzoyl) bezeichnet habe.

Um die 5-Iminopyrazolone näher kennen zu lernen, habe ich einige 5-Anilo- und Toluidopyrazolone (oder 5-Anilino- und Toluidinopyrazole) einer näheren Untersuchung unterwerfen lassen, deren Resultate in der vorliegenden Abhandlung wiedergegeben sind.

Das 1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon wurde zuerst von Silberstein³⁾ durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf ein Gemisch von salzsaurem Anilin und Anti-

¹⁾ Diese Annalen 339, 134 (1905).

²⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 79, 1 (1900).

³⁾ D.R.-P. Nr. 113384.

pyrin und später von Michaelis und Gunkel¹⁾, sowie von Michaelis und Hepner²⁾ durch Erhitzen von Anilin und Antipyrinchlorid oder auch von salzsaurem Anilopyrin auf 200° erhalten. Hierdurch war eine allgemeine Methode zur Darstellung von substituierten Iminopyrazolonen gegeben, da man statt des Anilins auch ein anderes aromatisches primäres Amin, und statt des Antipyrinchlorides auch das Chlormethylat eines beliebigen 5-Chlorpyrazoles anwenden konnte. Nach dieser Methode sind sämtliche nachfolgend beschriebene Iminopyrazolone dargestellt.

Die Iminopyrazolone unterscheiden sich von den Pyrazolonen und Thiopyrazolonen dadurch, daß sie nicht saurer Natur und danach nicht wie diese in wäßrigen Alkalien löslich sind. Sie sind vielmehr ausgeprägte Basen und bilden gut charakterisierte Salze, die jedoch ähnlich wie die der Pyrazolone und Thiopyrazolone schon durch Wasser zersetzt werden und beim Erhitzen alle Säure verlieren, wenn dieselbe leicht flüchtig ist. Sie sind den Pyrazolonen insofern ähnlich, als sie leicht Jodalkyl in 2-Stellung addieren und so jodwasserstoffsäure Salze von Iminopyrinen bilden, die durch Alkali aus diesen Salzen abgeschieden werden können³⁾, während die Thiopyrazolone mit Jodalkylen nur Pseudothiopyrine liefern.

Sie reagieren wie die Pyrazolone und Thiopyrazolone in zwei Formen, entweder als Iminopyrazolone oder als Aminopyrazole, unterscheiden sich aber durch ihre größere Basizität von denjenigen Verbindungen, die sich eindeutig als Aminopyrazole verhalten (siehe unten). Die

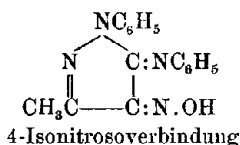
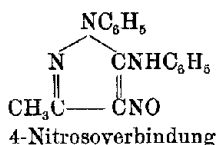
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 723 (1901).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3271 (1903).

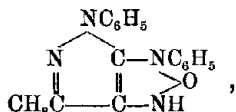
³⁾ So wurde vermitteltst des 1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolons und Jodalkylen, bzw. Benzylchlorids das Anilopyrin [Michaelis und Hepner, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3273 (1903)], das 2-Äthyl-, das 2-Propyl- und das 2-Benzylanilopyrin erhalten [Michaelis und Mielecke, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4482 (1907)].

Namen derselben nach ihrer Konstitution sind in der folgenden Abhandlung vielfach nebeneinander gebraucht, z. B. Anilopyrazolon und Anilino-pyrazol.

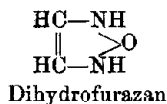
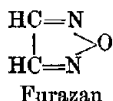
Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine salzsaure Lösung dieser Iminopyrazolone entstehen Verbindungen, die ihrer grünen Farbe und ihrem Verhalten bei der Reduktion nach als 4-Nitrosokörper angesehen werden müssen, während ihre Löslichkeit in Alkali einer Isonitrosoverbindung entsprechen würde.



Diese Nitrosoverbindungen sind aber in Lösung leicht veränderlich, indem sie durch Alkali oder salpetrige Säure in isomere gelbe Körper übergehen, die nicht mehr den Charakter von Nitroso- oder Isonitrosoverbindungen zeigen. Die dem 1-Phenyl-3-methyl-4-nitroso-5-anilino-pyrazol entsprechende gelbe Verbindung wurde von Silberstein und auch zuerst von Michaelis und Gunkel für die wahre Nitrosoverbindung gehalten, bis sich herausstellte, daß sich dieselbe nicht reduzieren ließ. Die Konstitution dieser Verbindung entspricht unseren Untersuchungen zufolge aller Wahrscheinlichkeit nach der Formel

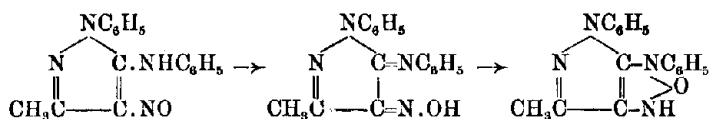


wonach der Körper der Abkömmling eines hydrierten Furazans sein würde:



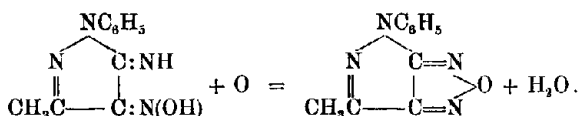
Man kann sich die Bildung dieses Körpers so vorstellen, daß sich die Nitrosoverbindung zuerst in die Isonitrosoverbindung umlagert (wenn man sie nicht direkt

als solche konstituiert betrachtet), die dann durch Verschiebung des Sauerstoffatoms in das Furazanderivat übergehen kann.



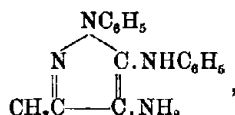
Es ist dies um so wahrscheinlicher, als die Furazane überhaupt aus Isonitrosoverbindungen bzw. Dioximen durch die Wirkung von Alkalien erhalten werden.

Auch die Nitrosoverbindung des dem Phenylmethylanilopyrazolon entsprechenden Phenylmethylinimopyrazolons, das oben erwähnt wurde, liefert nach den Untersuchungen von Ernst Mohr¹⁾ ein solches Furazan allerdings nicht durch Umlagerung allein, sondern bei gleichzeitiger Oxydation, indem man die Lösung der Isonitrosoverbindung in Kalilauge mit einer verdünnten Hypochloritlösung versetzt:



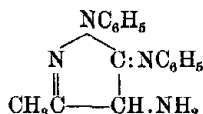
Hier entsteht also kein Dihydrofurazan-, sondern ein wirklicher Furazankörper, der von Mohr als 1-Phenyl-3-methyl-4,5-pyrazolchinondioximanhydrid bezeichnet wird. Er bildet gelbe Tafeln und schmilzt bei 94—95°.

Die durch Reduktion des 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitrosoanilopyrazolons erhaltene Aminoverbindung ist ein gut krystallisierender, im trocknen Zustande beständiger, im feuchten sich an der Luft leicht rot färbender Körper. Er hat sicher die Konstitution

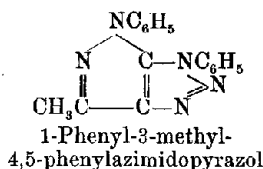
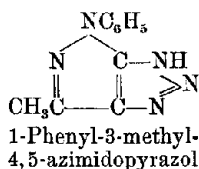


leitet sich also von einem Phenylmethylanilopyrazol ab, da eine Verbindung

¹⁾ Journ. prakt. Chem (2) 79, 45 (1909).

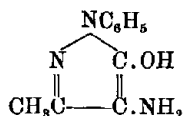
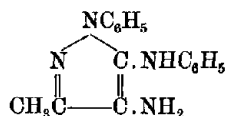


ebenso unbeständig sein würde wie die von Knorr¹⁾ untersuchte analoge 4-Aminoverbindung des Phenylmethyl-5-pyrazolons, und weil der Körper mit salpetriger Säure in eine Azimidoverbindung übergeht, die der von Michaelis und Klopstock²⁾ mittelst des 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazols erhaltenen analog ist.



Durch Essigsäureanhydrid wird das 4-Aminoanilino-pyrazol nur in eine Acetylverbindung, nicht in ein Imidazol, übergeführt, ebenso wie dies bei dem 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol der Fall ist.

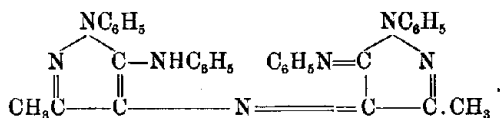
Versetzt man eine alkoholische Lösung des salzsauren Salzes der Base mit Eisenchlorid, so färbt sie sich tief dunkelrot, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein dunkelroter Körper aus, der, in wenig Alkohol gelöst, auch einigemal in kleinen Krystallen erhalten wurde. Er war jedoch nicht völlig analysenrein zu erhalten. Da das 1-Phenyl-3-methyl-4-aminopyrazolon in der Enolform dem 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-anilino-pyrazol analog ist:



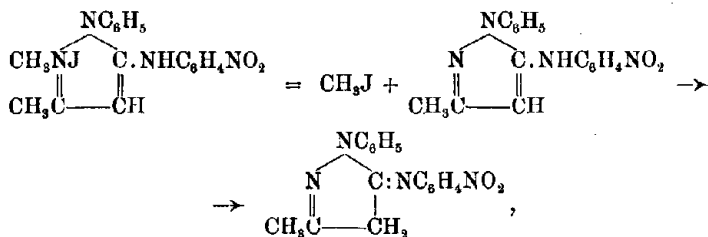
so liegt in diesem roten Körper aller Wahrscheinlichkeit nach die der Rubazonsäure analoge Anilinverbindung vor:

¹⁾ Diese Annalen **238**, 189 (1887).

²⁾ Diese Annalen **354**, 109 (1907).



Mit verdünnter Salpetersäure bildet das 5-Anilino-pyrazol zunächst das neutrale Salz, das gut krystallisiert, beim Erwärmen färbt sich aber die Lösung sofort gelb, und konz. Salpetersäure wirkt sehr energisch auf das Anilino-pyrazol ein. Es bildet sich dabei ein roter krystallinischer Körper, der nach den Untersuchungen von Michaelis und Gunkel eine Azoverbindung zu sein scheint, aber noch des weiteren Studiums bedarf. Daneben bildete sich ein gelber krystallinischer Körper, der sich in Natronlauge mit fuchsinroter Farbe löste. Danach war dieser Körper sehr wahrscheinlich ein 1-Phenyl-3-methyl-5-p-nitroanilopyrazolon, da diese Verbindung, die von Wurl aus dem jodwasserstoffsäuren 2,5-p-Nitranilopyrin durch Erhitzen dargestellt wurde:

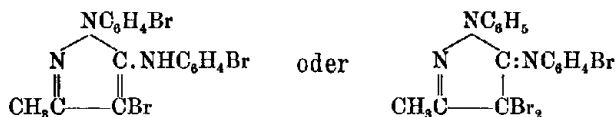


diese Eigenschaft ebenfalls zeigt. Es hat also die Salpetersäure Neigung auf den aromatischen Rest in 5-Stellung nitrierend zu wirken. Dies tritt noch mehr bei dem 1-Phenyl-3-methyl-5-p-toluidopyrazolon hervor, indem hier beim Nitrieren unter 5° das reine 5-p-Nitrotoluidopyrazolon allein erhalten wird. Dasselbe bildet noch mit salpetriger Säure eine grüne Nitrosoverbindung, die sich beim Erwärmen der alkalischen Lösung in den Furazankörper umlagert.

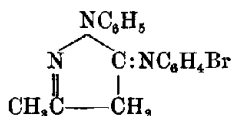
Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine Lösung des Phenylmethylanilopyrazolons in Essigsäure entsteht keine 4-Azoverbindung, sondern das Anilo-

pyrazolon bleibt ganz unverändert, während das analoge Phenylmethyliminopyrazolon unter denselben Umständen sehr leicht eine 4-Azoverbindung liefert. Auch bei Anwendung einer mit Alkali versetzten Lösung des 5-Anilopyrazolons in Methylalkohol konnte auf Zusatz von Diazobenzolchlorid keine krystallisierte Verbindung erhalten werden.

Brom wirkt sehr leicht auf das Anilopyrazolon in essigsaurer oder Chloroform-Lösung ein. Bei Anwendung von 1 Molgew. Brom erhält man immer Verbindungen, die mehr als 1 At. Brom enthalten, aber wechselnd in dem Bromgehalt sind. Bei Anwendung von 3 Molgew. Brom erhält man glatt eine Tribromverbindung, die wahrscheinlich die Konstitution

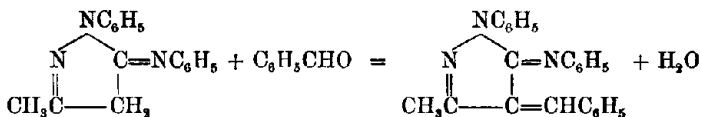


besitzt. Reine Monobromverbindungen wurden nur aus den jodwasserstoffsäuren Salzen des monobromsubstituierten Anilopyrins erhalten, nämlich das 1-Phenyl-3-methyl-5-p-bromanilopyrazolon



und das 1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon.

Gegen Aldehyde, wie Benzaldehyd oder Anisaldehyd, erwies sich das 5-Anilopyrazolon auch beim Erhitzen im Einschmelzrohr indifferent; wurden aber beide mit Chlorzink erhitzt, so trat Kondensation ein, indem sich nun die Verbindung ganz ähnlich wie ein Pyrazolon verhielt:



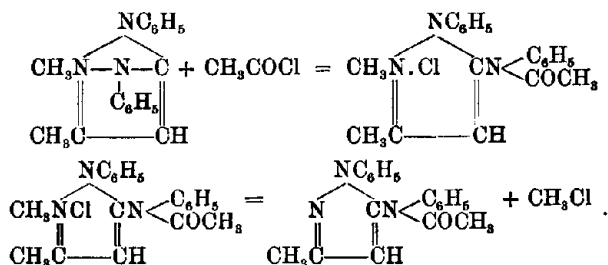
Die so erhaltene Benzylidenverbindung bildet gelbe Krystalle und ist ein wohl charakterisierter Körper.

Mit Ketonen kondensiert sich das Anilinopyrazol jedoch auch nicht mehr bei Gegenwart von Kondensationsmitteln.

Ganz ähnlich wie das Anilopyrazolon verhält sich auch das p-Tolnidylopyrazolon, von dem die entsprechenden Derivate analysenrein erhalten wurden.

Während die bis jetzt betrachteten Körper sich entweder als Iminopyrazolone oder als Aminopyrazole auffassen ließen, sind die Acetyl- oder Benzoyl- und die Alkylderivate der Anilinopyrazole eindeutig Aminopyrazole, da sie sich von der oben angegebenen allgemeinen Formel II ableiten.

Ein direktes Acetylieren oder Alkylieren des Phenylanilopyrazolons ist nicht möglich. Man kann das Pyrazolon stundenlang mit Essigsäureanhydrid kochen, ohne daß es sich verändert. Beim Erhitzen mit Jodalkyl tritt dies, wie schon angegeben, zu dem 2-Stickstoffatom. Doch kann man die am Stickstoffatom in 5-Stellung acetylierten oder alkylierten Verbindungen leicht indirekt erhalten, indem man an das Anilopyrin Chloracetyl oder Jodalkyl anlagert und die so erhaltenen Verbindungen der Destillation unterwirft, wobei sich Halogenalkyl abgespaltet:

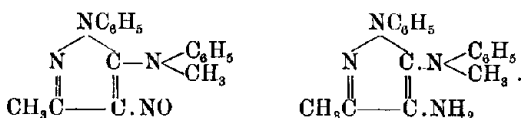


Die so erhaltenen Acetyl- oder Benzoylanilinopyrazole haben noch schwach basische Eigenschaften, bilden aber mit salpetriger Säure keine 4-Nitroverbindungen.

In ähnlicher Weise wie diese Körper lassen sich auch die 5-Alkylanilinopyrazole darstellen. Das Phenylmethyl-5-methylanilinopyrazol ist schon früher als Pseudo-

anilopyrin beschrieben¹⁾, da es mit dem Anilopyrin isomer ist. Diese Verbindung hat viel schwächer basische Eigenschaften als das Phenylmethylanilopyrazolon, da es aus 10 prozentiger Salzsäure auskristallisiert, während das Anilopyrazolon unter den gleichen Bedingungen ein salzsaures Salz bildet. Auch das Phenyl-äthyl-, -propyl- und -benzylanilinopyrazol sind schon früher²⁾ beschrieben.

Diese Körper bilden mit salpetriger Säure, wie von Mielecke und mir³⁾ zuerst nachgewiesen ist, sehr leicht grüne Nitrosoverbindungen, die sich, wie Abraham⁴⁾ gezeigt hat, zu den entsprechenden Aminoverbindungen reduzieren lassen:



Diese Nitrosoverbindungen der Alkylanilinopyrazole sind beständig und zeigen keine Umlagerung wie die der Anilopyrazolone. Die 4-Aminoverbindungen lassen sich auch als Derivate des von Michaelis und Klopstock beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazols betrachten und gehören dann mit den anderen früher beschriebenen Substitutionsprodukten dieser Körper zusammen. Die Aminogruppe dieser Verbindungen geht leicht mit Aldehyden Kondensation ein.

Mit Jodalkylen vereinigen sich die Alkylanilinopyrazole zu Jodmethylenen, die mit denen des entsprechenden Anilopyrins identisch sind.

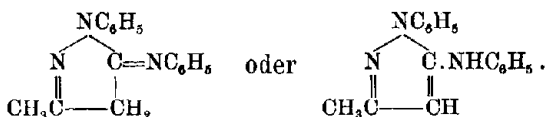
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3277 (1903).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4482 (1907).

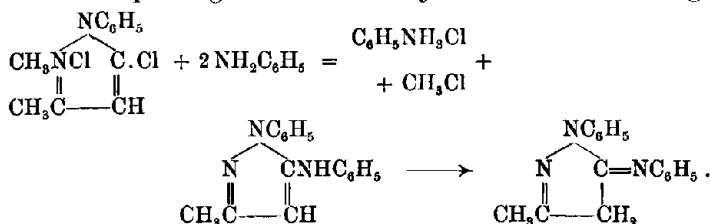
³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4482 (1907).

⁴⁾ Beiträge zur Kenntnis der 4-Amidopyrazole. Inaug.-Dissert. Rostock 1909.

1. 1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon oder 1-Phenyl-3-methyl-5-anilinopyrazol¹⁾,



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 24 g (1 Molgew.) Antipyrinchlorid mit 18 g (2 Molgew.) Anilin, das vorher destilliert und farblos ist, in einem kleinen, fast ganz von dem Gemisch angefüllten Kolben am Steigrohr 3—4 Stunden im Ölbad auf 200° (Außentemperatur). Bei Anwendung eines großen, viel Luft enthaltenden Kolbens färbt sich das Gemisch leicht blau. Das Reaktionsprodukt wird noch warm in Wasser gegossen, die abgeschiedene, feste Masse abgesogen, mit Wasser zur Entfernung von salzsaurem Anilin gut ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert oder auch in wenig Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt. Ausbeute 15—18 g. Die Bildung der Verbindung erfolgt unter Abspaltung von Chlormethyl nach der Gleichung:



- I. 0,1660 g gaben 0,4730 CO₂ und 0,0940 H₂O.
 0,1640 g „ 24 cem Stickgas bei 15° u. 754,3 mm Druck.
 II. 0,1347 g „ 0,3810 CO₂ und 0,0742 H₂O.
 0,2801 g „ 40 cem Stickgas bei 12° u. 764,5 mm Druck.

Ber.

Gef.

		I	II
C	77,04	77,28	77,14
H	6,06	6,24	6,16
N	16,90	16,60	17,20

¹⁾ Die Untersuchung dieser Verbindung wurde von mir in Verbindung mit meinem Assistenten Herrn Dr. Boie ausgeführt, dem ich für seine wertvolle Hilfe bestens danke.

Das 1-Phenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln, aus Eisessig auf Wasserzusatz in kleinen, stark glänzenden Prismen, schmilzt bei 120° und siedet unter Atmosphärendruck unzersetzt bei $365\text{--}366^{\circ}$. Es löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, etwas schwerer in Äther, nicht in Wasser. In verdünnten Säuren ist es ebenfalls unter Salzbildung leicht löslich; bei Anwendung reiner Mineralsäuren im Überschuß wird die Lösung auf Wasserzusatz nicht getrübt, wohl aber bei Anwendung von Essigsäure, wie schon angegeben. Eine ammoniakalische Silberlösung wird von dem Anilopyrazolon unter Spiegelbildung beim Erhitzen reduziert, Fehlings Lösung bleibt unverändert. Versetzt man eine salzsaure Lösung mit Eisenchlorid, so tritt keine Färbung ein, während eine neutrale alkoholische Lösung des Anilopyrazolons schwach rotbraun gefärbt wird.

Das 5-Anilopyrazolon bildet mit Säuren gut krystallisierende Salze.

Salzsaures Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\cdot\text{HCl}$. Das wasserfreie Salz erhält man durch Einleiten von trockner Salzsäure in eine ätherische Lösung des 5-Anilopyrazols als krystallinisches Pulver, das über Schwefelsäure getrocknet wird. Es hält leicht etwas Salzsäure fest, so daß die Analyse etwas zu viel derselben gab.

0,5148 g gaben 0,2702 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	12,42	12,93

Das Salz wird an der Luft feucht und klebrig, beim langen Stehen aber wieder trocken und fest. Es schmilzt unscharf bei 118° .

Bringt man das 5-Anilopyrazolon mit 10 prozentiger Salzsäure zusammen, so löst es sich zuerst fast auf, beim Schütteln oder Reiben scheidet sich aber plötzlich ein wasserhaltiges salzsaures Salz so reichlich aus, daß das Ganze breiförmig erstarrt. Das abgesogene und an der Luft oder neben Chlorcalcium getrocknete Salz ent-

hält 3 Mol. H_2O , die es neben Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd völlig verliert.

0,4128 g verloren neben P_2O_5 0,0654 H_2O .

0,3962 g gaben 0,1693 AgCl .

	Ber.	Gef.
H_2O	15,89	15,85
Cl	10,44	10,56

Das Salz krystallisiert in Nadeln, schmilzt bei 67° und wird durch Wasser unter Abscheidung von 5-Anilopyrazolon zersetzt. Beim Erhitzen auf 110° verliert es neben dem Krystallwasser auch alle Salzsäure, so daß reines 5-Anilopyrazolon hinterbleibt.

Platindoppelsalz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Das Doppelsalz scheidet sich aus einer salzsauren Lösung des Anilopyrazolons auf Zusatz von Platinchlorid in gelben, harzigen Massen ab, die nach dem Auswaschen aus verdünntem Alkohol, der mit etwas konz. Salzsäure versetzt ist, umkrystallisiert werden.

0,3938 verloren bei 110° 0,0373 H_2O und hinterließen beim Glühen 0,0767 Pt.

	Ber.	Gef.
H_2O	9,02	9,44
Pt	19,51	19,48

Das Salz bildet gelbrote Nadeln und schmilzt bei 135° .

Jodwasserstoffsäures Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3, \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$. Versetzt man eine salzsaure Lösung des 5-Anilopyrazolons mit konz. Jodkaliumlösung, so scheidet sich dies Salz als beim Reiben erstarrendes Öl aus. Es wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert.

0,7247 g verloren bei 110° 0,0338 H_2O .

0,4120 g gaben nach Carius 0,2425 AgJ .¹⁾

	Ber.	Gef.
H_2O	4,55	4,66
J	32,13	31,82

¹⁾ Bestimmungen des Jods durch Ausfällen des Jodsilbers aus der wäßrigen Lösung gaben immer etwas zu wenig Jod.

Das Salz krystallisiert in schmalen, langen Blättchen, schmilzt bei 110° und ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

Salpetersaures Salz, $C_{16}H_{15}N_3, HNO_3$. Auch eine Lösung von 5-Anilopyrazolon in 10 prozentiger kalter Salpetersäure erstarrt beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch unter Ausscheidung des wasserfreien Nitrats, das man aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1590 g gaben 22,4 ccm Stickgas bei 7° und 779,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	17,98	17,63

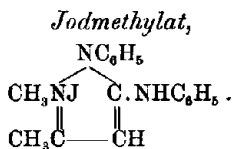
Das Salz bildet sehr feine, weiße Nadeln und schmilzt bei 150° . Durch Wasser wird es unter Abscheidung von 5-Anilopyrazolon zersetzt. Erwärmt man die Base mit auch sehr verdünnter Salpetersäure, so färbt sich die Lösung gelb.

Saures schwefelsaures Salz, $C_{16}H_{15}N_3, H_2SO_4$. Läßt man die Lösung von 5-Anilopyrazolon in verdünnter Schwefelsäure an der Luft verdunsten, so scheidet sich das Salz in langen, weißen Nadeln aus, die auf Ton getrocknet werden.

0,2398 g gaben 0,1971 $BaSO_4$.

	Ber.	Gef.
S	9,23	9,33

Das Salz schmilzt bei 153° und löst sich ebenfalls nicht völlig in Wasser.

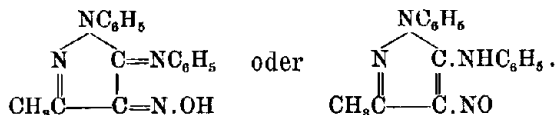


Man erhält diese Verbindung leicht durch Erhitzen des 5-Anilopyrazolons mit Jodmethyl im Einschmelzrohr auf 100° , Abwaschen des Reaktionsproduktes mit Äther und Umkrystallisieren aus heißem Wasser. Es schmilzt bei 174° und ist identisch mit dem früher beschriebenen jodwasserstoffsäuren Salz des Anilopyrins.¹⁾

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3276 (1903).

1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-anilopyrazolon¹⁾

(1-Phenyl-3-methyl-4-nitroso-5-anilino-pyrazol),



Je 2 g Phenylmethylanilopyrazolon werden in konz. Salzsäure gelöst, die Lösung durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gut gekühlt und unter Umrühren allmählich eine wäßrige Lösung von 0,7 g Natriumnitrit hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch, welches sich tiefrot gefärbt hat, wird mit Wasser verdünnt und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit verdünnter Natronlauge bis zur schwachsauren Reaktion versetzt.

Die abgeschiedene grüne Nitrosoverbindung wird abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet und mit Ligroin, dem etwas Petroläther zugesetzt, digeriert, um kleine Mengen der gelben Dihydrofurazanverbindung, die sich immer bilden, zu entfernen. Der Rückstand wird dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0,1798 g gaben 0,4575 CO₂ und 0,0845 H₂O.

0,1507 g „ 26,40 ccm Stickgas bei 14° u. 746,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	69,06	69,32
H	5,03	5,25
N	20,18	20,35

Das 4-Isonitrosoanilopyrazolon, wie man diese Verbindung in Anbetracht ihrer Löslichkeit in Alkali, oder das 4-Nitrosoanilino-pyrazol, wie man sie hinsichtlich ihrer Farbe nennen kann, bildet tiefgrüne Nadeln, schmilzt bei 168° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. In Alkohol löst es sich zu einer im durchfallenden Licht tiefroten, im auffallenden Licht grünen Lösung, in Essigäther mit reingrüner Farbe, in Benzol mit blaugrüner

¹⁾ Diese und die folgenden Verbindungen wurden untersucht von Felix Risse: Über desmotrope Reaktionen des 1-Phenyl-3-methyl-5-anilino- und des 1-Phenyl-3-methyl-5-toluidinopyrazols. Inaug.-Dissert. Rostock 1909.

Farbe. Auch in Natronlauge ist es, namentlich bei gelindem Erwärmen, mit tiefroter Farbe löslich, ebenso löst es sich in konz. Säuren mit roter Farbe.

Das 4-Nitrosoanilinopyrazol ist in Lösung sehr unbeständig, indem es sich leicht in das isomere Dihydrofurazanpyrazol umlagert. Versetzt man z. B. die salzsaure Lösung der Nitrosoverbindung mit etwas salpetriger Säure bzw. salpetrigsaurem Natrium und überläßt das Ganze in gelinder Wärme sich selbst, so scheiden sich allmählich unter völliger Entfärbung der Lösung gelbe Nadeln der Furazanverbindung in reichlicher Menge aus. Ebenso entfärbt sich die rote alkalische Lösung der 4-Nitrosoverbindung beim Erwärmen allmählich vollständig, indem sich ebenfalls die Furazanverbindung ausscheidet.

Das 4-Nitrosoanilinopyrazol hat noch basische Eigenschaften und verbindet sich mit Säuren zu leicht zersetzbaren Salzen.

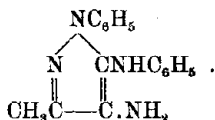
Das salzsaure Salz $C_{16}H_{14}N_4O$, HCl entsteht beim Einleiten von trockner Salzsäure in die ätherische Lösung der Nitrosoverbindung als chromgelber Niederschlag, der mit Äther gewaschen und im (nicht evakuierten) Exsiccator getrocknet wird.

0,4389 g gaben 0,1946 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,27	10,96

Das Salz bildet gelbe Nadeln und gibt an der Luft allmählich, an Wasser sofort Salzsäure ab, indem der grüne Nitrosokörper zurückgebildet wird.

1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-anilinopyrazol,



Die Reduktion des 4-Nitrosoanilinopyrazols kann entweder mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumhydrosulfit ausgeführt werden. Nach der ersten Methode

wurde die Reduktion in verdünnter alkoholischer Lösung vorgenommen, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und die Base mit Natronlauge gefällt. Bei der zweiten Methode wurde die verdünnte alkoholische Lösung der Nitrosoverbindung mit festem Natriumhydrosulfit versetzt bis die grüne Farbe der Lösung völlig verschwunden war, und die Aminoverbindung mit Wasser ausgefällt. In beiden Fällen wurde die abgeschiedene Base abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Bei großen Mengen löst man die Base vorteilhafter in Chloroform und fällt die Lösung mit viel Ligroin.

0,1228 g gaben 22,77 ccm Stickgas bei 16° und 748 mm Druck

	Ber.	Gef.
N	21,21	21,83

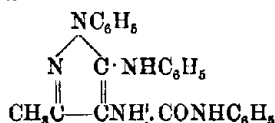
Das 4-Amino-5-anilinopyrazol bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 140—141° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Ligroin, ebenso leichtlöslich in verdünnten Säuren. An der Luft färbt sich die feuchte Base leicht rot, und die salzsaure alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tiefrot gefärbt. Leider gelang es nicht die rote Verbindung, die sich auf Wasserzusatz ausscheidet, in genügender Menge rein zu erhalten. Meistens schied sich dieselbe harzig ab, doch wurde sie auch einigemal in Kryställchen erhalten. Wahrscheinlich liegt in derselben, wie in der Einleitung ausgeführt, eine Rubazonverbindung des Anilinopyrazolons vor.

Salzsaueres Salz $C_{16}H_{16}N_4$, HCl. Man erhält dasselbe am besten durch Lösen der trocknen, reinen Base in 10prozentiger erwärmter Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich das Salz dann in reichlicher Menge in schönen Krystallen aus.

0,1982 g gaben 0,0976 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,80	12,18

Das Salz bildet nach dem Trocknen feine, weiße, silberglänzende Schuppen, schmilzt bei 240° und ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Phenylharnstoff des Phenylmethylamidoanilinopyrazols,

Versetzt man eine alkoholische Lösung von 2 g der 4-Aminoverbindung mit 0,9 g Phenylecyanat, erwärmt und versetzt mit Äther, so scheidet sich dieser Harnstoff als amorphe weiße Masse ab, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert wird.

0,1259 g gaben 19,11 ccm Stickgas bei 18° und 773 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	18,28	18,09

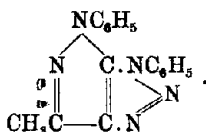
Der Harnstoff bildet weiße, kleine Krystalle, schmilzt bei 220° und löst sich in Alkohol, schwer in Äther, nicht in Wasser. Der entsprechende *Phenylsulfoharnstoff* $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ wird ganz ähnlich erhalten, indem man eine alkoholische Lösung von 5 g der 4-Aminoverbindung mit 3 g Phenylsenfö 2 Stunden am Rückflußkühler kocht, den Alkohol abdestilliert, den Rückstand in Benzol löst und diese Lösung mit Petroläther versetzt. Der Harnstoff scheidet sich dann als weißes mikrokrystallinisches Pulver aus.

0,1254 g gaben 18,39 ccm Stickgas bei 19° und 766 mm Druck.

0,1897 g „ 0,1139 BaSO_4 .

	Ber.	Gef.
N	17,54	17,28
S	8,02	8,25

Der Sulfoharnstoff schmilzt bei 160° und löst sich mäßig leicht in Alkohol und in Benzol, leicht in Chloroform, nicht in Äther oder Petroläther.

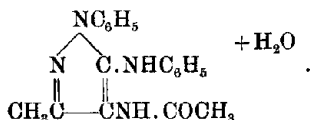
1-Phenyl-3-methyl-4,5-phenylazimidopyrazol,

Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man eine Lösung von 2 g des 4-Aminoanilinopyrazols in verdünnter Essigsäure mit einer wäßrigen Lösung von 0,66 g Natriumnitrit, erwärmt dieselbe und verdünnt mit Wasser. Beim Erkalten scheidet sich dann die Azimidoverbindung faßt quantitativ aus und wird nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert.

0,1454 g	gaben	0,3735 CO ₂	und	0,0639 H ₂ O.
0,1248 g	„	26,72 cem	Stickgas bei 18°	und 763 mm Druck.
		Ber.		Gef.
C		69,81		70,06
H		4,72		4,92
N		25,45		25,22

Das 4-Phenylazimidopyrazol bildet weiße, sich asbestartig zusammenballende Nadeln, schmilzt bei 152° und ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, heißem Ligroin, nicht in Petroläther und in Wasser. Beim Erhitzen im Reagensglas über den Schmelzpunkt verpufft der Körper.

Phenylmethyl-4-acetylamino-5-anilinopyrazol,

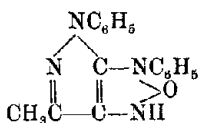


Die Acetylierung des 4-Aminoanilinopyrazols gelingt leicht durch Erwärmung mit Essigsäureanhydrid. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Acetylverbindung krystallinisch aus und wird aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Sie enthält 1 Mol. H₂O.

0,2023 g verloren bei 105° 0,0107 H ₂ O.		
0,1236 g gaben 18,11 ccm Stickgas bei 19° und 764 Druck.		
	Ber.	Gef.
H ₂ O	5,56	5,29
N	17,28	17,26

Die Acetylverbindung bildet glänzende Prismen, schmilzt bei 130° unter Zersetzung und löst sich in Alkohol und in Essigsäure, nicht in Wasser.

1-Phenyl 3-methyl-4,5-pyrazophenylhydrofuran,



Diese mit dem 4-Nitrosoanilinopyrazol isomere Verbindung wird dargestellt, indem man, wie oben bei der 4-Nitrosoverbindung angegeben, eine Lösung des Anilino-pyrazols in konz. wäßriger Salzsäure mit Natriumnitrit, und zwar hier etwas im Überschuß (in Wasser gelöst) versetzt, die rote Lösung mit Wasser verdünnt und dann längere Zeit in der Wärme sich selbst überläßt, bis die rote Farbe ganz verschwunden und nur eine schwachgelbe Färbung vorhanden ist. Das Phenylhydrofuranpyrazol hat sich dann in feinen, gelben Nadeln abgeschieden, die abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol oder viel heißem Ligroin umkrystallisiert werden.

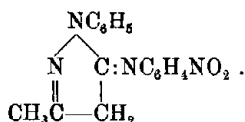
0,1896 g gaben 0,4785 CO₂ und 0,0797 H₂O.

0,1087 g „ 18,5 cem Stickgas bei 17° und 765,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	69,06	68,81
H	5,03	4,61
N	20,18	20,17

Die Verbindung bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 157° und löst sich in Eisessig, Äther, heißem Alkohol, schwer in Ligroin, nicht in Wasser, wohl aber in konz. Salzsäure. Sie wird durch reduzierende Substanzen und auch durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 150° nicht verändert. Bei höherer Temperatur tritt Verharzung ein.

1-Phenyl-3-methyl-5-nitroanilopyrazolon,¹⁾



Diese Verbindung bildet sich, wie in der Einleitung angegeben, nur in geringer Menge bei der Ein-

¹⁾ Diese Verbindung wurde von Herrn Wurl dargestellt.

wirkung von konz. Salpetersäure auf das Phenylmethyl-anilopyrazolon und wurde in reinem Zustand durch Erhitzen des salzsauren oder jodwasserstoffsäuren 2,5-Nitranilopyrins unter Abspaltung von Halogenmethyl erhalten. Es wurde so die p- und m-Verbindung dargestellt, indem die jodwasserstoffsäuren Salze im luftverdünnten Raum so lange erhitzt wurden, als noch Jodmethyl entwich. Der Rückstand, der ein gelbes Öl bildet, wurde in Benzol gelöst und die Lösung bei der p-Verbindung mit einer genügenden Menge Petroläther versetzt, wobei das p-Nitranilopyrazolon als bald erstarrendes Öl ausfiel und dann aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Bei der m-Verbindung, die nicht so leicht erstarrt, versetzt man die Benzollösung nur bis zur leichten Trübung mit Petroläther, filtriert von dem sich zunächst ausscheidenden dunkelbraunen Öl ab und läßt das Filtrat in einem mit Watte verschlossenen engwandigen Gefäß stehen. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels schied sich dann das m-Nitroanilopyrazolon in schönen Krystallen ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt wurden.

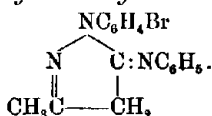
0,1634 g der p-Verbindung gaben 0,3901 CO₂ und 0,0711 H₂O.
 0,1249 g „ „ „ 20,1 cem Stickgas bei 14° und
 756 mm Druck.
 0,1847 g der m-Verbindung gaben 0,4411 CO₂ und 0,0801 H₂O.
 0,1607 g „ „ „ 26,8 cem Stickgas bei 20° und
 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.	
		p-Verb.	m-Verb.
C	65,31	65,12	65,13
H	4,76	4,83	4,81
N	19,05	18,82	19,08

Die Phenyl-3-methyl-5-nitroanilopyrazolone krystallisieren in gelben Nadeln; die p-Verbindung schmilzt bei 153°, die m-Verbindung bei 138°. Beide lösen sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, nicht in Petroläther und in Wasser, aber in heißen verdünnten Säuren, aus welchen Lösungen sie beim Neutralisieren wieder ausgeschieden

werden. Die p-Verbindung unterscheidet sich von der m-Verbindung charakteristisch dadurch, daß sie sich auch in heißer verdünnter Natronlauge und zwar mit fuchsinroter Farbe löst und aus dieser Lösung beim Neutralisieren mit Essigsäure wieder ausgeschieden wird.

*1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon*¹⁾,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde salzsaures p-Bromanilopyrin (siehe diese Abhandlung unter II) unter 11 mm Druck der Destillation unterworfen. Es spaltete sich zuerst Chlormethyl ab, und dann destillierte bei 240—250° ein farbloses Öl, das bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Dieselbe Verbindung wird auch durch Erhitzen des Chlormethylats von 1-Bromphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol mit Anilin auf 200° erhalten.

0,1914 g gaben 0,4124 CO₂ und 0,0792 H₂O.²⁾

0,1521 g „ 16,7 cem Stickgas bei 15° und 768 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	58,54	58,76
H	4,27	4,63
N	12,80	13,03

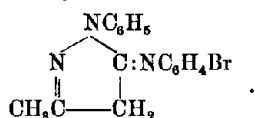
Das Bromphenyl-3-methyl-5-anilopyrazolon krystallisiert in farblosen Nadeln, schmilzt bei 106° und löst sich leicht in Alkohol und in Äther. Ganz analog der Bromverbindung ließ sich auch das 1-p-Chlorphenyl-3-methyl-5-anilopyrazol C₁₆H₁₄ClN₃ darstellen: es schmilzt bei 94°.

0,1530 g gaben 0,3807 CO₂ und 0,0700 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	67,72	67,86
H	4,94	5,13

¹⁾ Untersucht von Hrn. Fritz Isert: Über das 1-p-Bromphenyl- und 1-p-Chlorphenylanilopyrin. Inaug.-Dissert. Rostock 1905.

²⁾ Die Halogenbestimmung war mit dem 1-p-Bromphenylanilopyrin ausgeführt.

1-Phenyl-3-methyl-5-p-bromanilopyrazolon¹⁾,

Diese Verbindung wird durch Destillation des salzsauren Salzes des 2,5-p-Bromanilopyrins wie die vorhergehende Verbindung oder auch durch Erhitzen von p-Bromanilin mit Antipyrinchlorid auf 200° erhalten und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1915 g gaben 0,4101 CO₂ und 0,0783 H₂O.

0,1444 g „ 16,5 cem Stickgas bei 21° und 754 mm Druck.

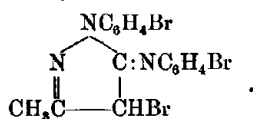
	Ber.	Gef.
C	58,54	58,40
H	4,27	4,58
N	12,80	12,90

Die Verbindung bildet farblose Krystalle und schmilzt bei 136°. Auch das entsprechende 5-Chloranilinopyrazol wurde dargestellt. Es bildet farblose, schöne Nadeln und schmilzt bei 139°.

0,1954 g gaben 0,4849 CO₂ und 0,0894 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	67,72	67,68
H	4,94	5,13

1-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-5-bromanilopyrazolon,



Setzt man zu einer Eisessiglösung des 5-Anilopyrazolons Brom, so verschwindet die Farbe desselben sofort. Ein einheitlicher Körper wurde aber nur erhalten, wenn man 3 Molgew. Brom (5 g Brom auf 2,5 g des Anilinopyrazols) hinzufügte und das Ganze einige Stunden sich selbst überließ. Auf Zusatz von Wasser schied

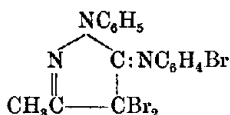
¹⁾ Dargestellt von W. Thomas: Über 2,5-Halogen-anilopyrine. Inaug.-Dissert. Rostock 1905.

sich dann ein krystallinischer Körper in reichlicher Menge aus, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als eine Tribromverbindung ergab:

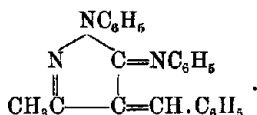
0,4270 g gaben 0,4922 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	49,35	49,05

Das Tribromanilopyrazolon bildet weiße, feine Nadeln, schmilzt bei 131° und löst sich leicht in Alkohol und in Äther und auch in konz. Salzsäure, aus welcher Lösung es durch Wasser wieder abgeschieden wird. In wäßrigen Alkalien ist es ganz unlöslich. Die Stellung der Bromatome ist nicht völlig sicher; bestimmt nachgewiesen ist, daß die Verbindung ein Bromatom in 4-Stellung enthält, da sie von salpetriger Säure nicht verändert wird. Es können aber auch in 4-Stellung 2 At. Brom vorhanden sein, entsprechend der Formel



*1-Phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-anilopyrazolon*¹⁾,



Benzaldehyd wirkt direkt weder beim Erhitzen am Rückflußkühler noch im zugeschmolzenen Rohr auf das Phenylmethylanilinopyrazol ein, wohl aber unter Zusatz von Kondensationsmitteln. Zur Darstellung der Benzylidenverbindung werden 5 g des Anilopyrazolons mit 2,2 g Benzaldehyd und 5 g Chlorzink im Kolben mit Steigrohr 4—5 Stunden im Ölbad auf 125° erhitzt, das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten mit Wasser zur Entfernung des Chlorzinks ausgezogen, unveränderter Benzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf ent-

¹⁾ Dargestellt von Hrn. F. Risse.

fernt und der harzige Rückstand mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

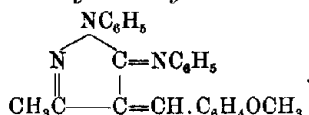
0,1814 g gaben 0,5481 CO₂ und 0,0879 H₂O.

0,1854 g „ 19,71 ccm Stickgas bei 19° und 765 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	81,85	81,95
H	5,63	5,42
N	12,46	12,51

Die Benzylidenverbindung bildet gelbe Prismen, schmilzt bei 164° und löst sich in Alkohol, Äther, Ligroin mit blauer Fluorescenz. In Säuren oder Alkalien ist die Verbindung unlöslich.

1-Phenyl-3-methyl-4-anisyliden-5-anilopyrazolon,



Die Darstellung dieses Körpers wird ganz wie die der Benzylidenverbindung unter Anwendung von 5 g Anisaldehyd ausgeführt und die Verbindung durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

0,1598 g gaben 0,4611 CO₂ und 0,0783 H₂O.

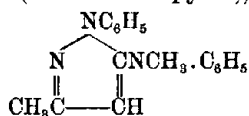
0,1901 g gaben 18,76 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	78,46	78,69
H	5,72	5,48
N	11,43	11,50

Das 4-Anisylidenanilopyrazolon bildet gelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln, schmilzt bei 205° und gibt mit Alkohol und Äther schön blau fluorescierende Lösungen.

1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol

(Pseudoanilopyrin),



Diese Verbindung ist schon früher¹⁾ beschrieben worden. Man stellt sie in größeren Mengen am besten

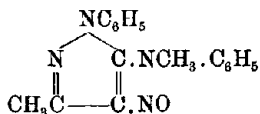
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3277 (1903).

dar, indem man 1 Molgew. Antipyrinchlorid mit 2 Molgew. Monomethylanilin im Ölbad auf 200° erhitzt, wobei Chlormethyl entweicht. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgezogen, das salzsaures Monomethylanilin aufnimmt, und der Rückstand in heißer verdünnter Salzsäure gelöst. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung dann in langen, weißen Nadeln, die bei $88,5^{\circ}$ schmelzen. Sie ist eine viel schwächere Base als das Anilopyrazolon, indem aus einer Lösung in 10prozentiger Salzsäure kein salzsaures Salz, sondern die Verbindung selbst unverändert auskrystallisiert.

Das *salzsaure Salz* scheidet sich aus einer ätherischen Lösung des Pseudoanilopyrins beim Einleiten von trockener Salzsäure ölig aus und erstarrt nach einiger Zeit zu einer weißen, krystallinischen Masse, die durch Wasser sogleich in die Komponenten zerfällt. Es war nicht rein zu erhalten, da es auch Äther aufnimmt, der beim Trocknen zugleich mit Salzsäure entweicht.

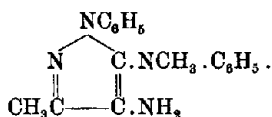
Das *Platindoppelsalz* ist schon früher beschrieben.

Versetzt man die Eisessiglösung der Verbindung mit der berechneten Menge Natriumnitrit, so entsteht eine dunkle Lösung, aus der Wasser sofort die schon früher beschriebene¹⁾ *grüne Nitroverbindung*



als harzige grüne Masse ausscheidet, die beim Reiben allmählich krystallinisch erstarrt und aus einem Gemisch von Äther und Petroläther schön krystallisiert. Versetzt man eine salzsaure Lösung des 5-Methylanilino-pyrazols mit der entsprechenden Menge von Natriumnitrit, so entsteht eine braungelbe Lösung, aus der sich beim Reiben mit einem Glasstab reichliche Mengen gelber Nadeln ausscheiden, die das salzsaure Salz der Nitroverbindung darstellen.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4482 (1907).

1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-methylanilinopyrazol¹⁾,

Die Reduktion der eben angeführten Nitrosoverbindung wird leicht durch Zinn und Salzsäure oder durch Zinkstaub und Essigsäure bewirkt. Nach der ersten Methode trägt man in eine Lösung von 10 g der Nitrosoverbindung in 100 ccm Alkohol, die mit 15 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 versetzt ist, metallisches Zinn ein, erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung der Lösung, versetzt das Filtrat mit viel Wasser und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich das salzsaure Salz der Amino-Verbindung in großen Blättern ab, aus dem man durch Natronlange die freie Base erhält. Mit besserer Ausbeute verfährt man nach der zweiten Methode in folgender Weise:

20 g der fein zerriebenen Nitrosoverbindung werden mit 200 g 30 prozentiger Essigsäure und 80,0 g Alkohol zusammengebracht und allmählich kleine Mengen Zinkstaub hinzugefügt, wodurch unter Lösung der Nitrosoverbindung zuerst Rotfärbung, dann Entfärbung unter Reduktion eintritt, die man durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Die heiße farblose Lösung wird nun in ein Gemisch von 6,5 g Benzaldehyd und 75 g Alkohol filtriert, das Ganze 15—20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und der überschüssige Benzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Die als Öl zurückbleibende, rasch erstarrende Benzylidenverbindung wird mit warmem Wasser zur Entfernung von Zinksalzen gewaschen, aus Alkohol umkrystallisiert und dann durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zer-

¹⁾ Diese und die folgenden Verbindungen wurden untersucht von Felix Abraham: Beiträge zur Kenntnis der 4-Amidopyrazole, Inaug.-Diss. Rostock 1909.

legt. Nach Entfernung des Aldehydes wird die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und aus viel heißem Wasser umkrystallisiert.

0,1344 g gaben 23,2 ccm Stickgas bei 21° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	20,14	20,04

Das 4-Aminopseudoanilopyrin bildet große Nadeln, schmilzt bei 85° und löst sich leicht in Äther, Benzol und Alkohol, schwer in Wasser und in Ligroin. Die alkoholische Lösung der Base reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung dagegen auch nicht in der Wärme. Mit Chlorkalklösung entsteht ein roter Niederschlag, Platinchloridlösung wird selbst in der Kälte rasch reduziert. An der Luft färbt sich die Verbindung allmählich rot.

Salzsaures Salz, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$. Das Salz krystallisiert aus einer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure beim Verdunsten in Blättchen und scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas zu der ätherischen Lösung der Base sogleich als weißes Pulver aus.

0,2009 g gaben 0,0896 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,29	11,03

Das Salz schmilzt bei 197° und löst sich leicht in Wasser und in Alkohol.

Benzylidenverbindung, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot N : CHC_6H_5$. Berechnete Mengen Benzaldehyd und Aminobase werden eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei ein rotes Öl entsteht, das schnell fest wird und zuerst mit 50prozentigem Alkohol gewaschen, dann aus starkem Alkohol umkrystallisiert wird.

0,1815 g gaben 23,8 ccm Stickgas bei 14° und 752 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	15,34	15,43

Das 4-Benzylidenaminopseudoanilopyrin bildet derbe gelbe Krystalle, schmilzt bei 101° und löst sich leicht in Äther und in Chloroform, schwerer in Alkohol, nicht

in Wasser. Durch Mineralsäure wird es unter Aufnahme von Wasser leicht in seine Komponenten zerlegt.

o-Oxybenzylidenverbindung, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4OH$. Noch leichter wie mit Benzaldehyd kondensiert sich die Amidobase mit Salicylaldehyd, indem man äquivalente Mengen der Komponenten mit wenig Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Zuerst tritt Grünfärbung ein, dann scheidet sich ein grüngelber, pulveriger Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert wird.

0,1239 g gaben 15 ccm Stickgas bei 21° und 770 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,66	14,24

Die Verbindung bildet grüngelbe Säulen und schmilzt bei 133°.

Cinnamylidenverbindung, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot N:CH \cdot CH:CHC_6H_5$. Die Verbindung wird wie die vorhergehende unter Anwendung von Zimtaldehyd erhalten.

0,1417 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 14° und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,29	14,14

Sie bildet derbe, tiefgelbe Krystalle und schmilzt bei 114°.

Benzoylamidopseudoanilopyrin, $C_{17}H_{16}N_3 \cdot NH \cdot COC_6H_5$. Versetzt man eine Lösung von 5 g Amidopseudoanilopyrin in stark verdünntem Alkohol mit Natronlauge und schüttelt das Gemisch mit 3,5 g Benzoylchlorid, so scheidet sich diese Benzoylverbindung bald als weißes, rasch erstarrendes Öl ab. Sie wird aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert.

0,1329 g gaben 16,5 ccm Stickgas bei 15° und 761 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,66	14,73

Die Benzoylverbindung bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 167°.

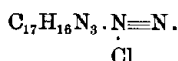
Harnstoff des 4-Amidopseudoanilopyrins,

5,0 g salzsaures Amidopseudoanilopyrin werden in 25 ccm Wasser heiß gelöst und mit einer heißen Lösung von 2,5 g cyansaurem Kalium in 15,0 g Wasser vermischt. Ohne Aufbrausen fällt sofort ein flockiger weißer Niederschlag, der bald ölig wird, sich aber nach kurzer Zeit zu einer festen weißen Masse zusammenballt. Der so erhaltene Harnstoff wird aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert.

0,1547 g gaben 21,63 ccm Stickgas bei 16° und 758 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	21,81	21,63

Die Verbindung bildet ein weißes mikrokristallinisches Pulver, schmilzt bei 193° und ist in heißem Alkohol und in Benzol leicht, in Petroläther und in Wasser unlöslich.

Diazoniumchlorid des Pseudoanilopyrins,

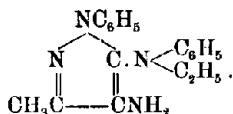
Diese Diazoverbindung zeichnet sich wie viele Diazokörper der Pyrazolreihe durch große Beständigkeit aus. Man diazotiert die salzsaure Lösung der Amidobase wie gewöhnlich durch Natriumnitrit und läßt die Lösung im luftverdünnten Raum oder auch auf dem Wasserbad verdunsten. Das Diazoniumchlorid hinterbleibt dann als strahlig krystallinische, an der Luft leicht zerfließende Masse. Die Lösung kuppelt mit Phenolen und Aminen zu intensiv gefärbten Verbindungen und verliert diese Kuppelungsfähigkeit auch nicht beim Kochen der Lösung. Mit β -Naphthol erhält man einen roten Niederschlag, der sich leicht aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Er hatte die Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{N} \cdot \text{NC}_{10}\text{H}_8(\text{OH})$.

0,1484 g gaben 20,3 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	16,16	15,94

Der Farbstoff bildet tiefrote Blättchen und schmilzt bei 173°.

1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-äthylanilinopyrazol
(Pseudoäthylanilopyrin),



Diese Verbindung wird ganz wie die vorhergehende unter Anwendung des von Michaelis und Mielecke beschriebenen Nitropseudoäthylanilopyrins erhalten. Sie bildet weiße glänzende Blättchen, schmilzt bei 129,5° und löst sich leicht in Alkohol, Äther, schwer in heißem Wasser, aus dem man sie am besten umkrystallisiert. In chemischer Beziehung verhält sie sich ganz wie die Methylverbindung.

0,2104 g gaben 0,5693 CO₂ und 0,1322 H₂O.

0,1197 g „ 19,8 ccm Stickgas bei 21° und 758 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	73,97	73,79
H	6,84	7,03
N	19,17	19,15

Salzsaures Salz, C₁₈H₁₈N₃.NH₂.HCl. Das Salz wird am besten durch Einleiten von Salzsäuregas zu einer ätherischen Lösung der Base erhalten und aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert.

0,1532 g gaben 0,0663 AgCl.

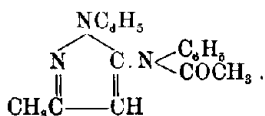
	Ber.	Gef.
Cl	10,8	10,7

Es bildet weiße, zarte Nadeln und schmilzt bei 220°.

Benzoylverbindung, C₁₈H₁₈N₃NH.COC₆H₅. Dieselbe, wie bei der Methylverbindung angegeben, dargestellt, bildet weiße Nadeln, die bei 208° schmelzen und in Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich sind.

0,1501 g gaben 17,9 ccm Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,14	13,99

1-Phenyl-3-methyl-5-acetylanilinopyrazol,

Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man in ein Destillierkölbchen eine Lösung von Anilopyrin in Chloroform, fügt etwas mehr als die molekulare Menge von Acetylchlorid allmählich hinzu und destilliert erst bei gewöhnlichem Druck das Chloroform ab, dann den Rückstand im luftverdünnten Raum, wobei unter Abspaltung von Chlormethyl ein dickes Öl übergeht, das bald zu einer festen Masse erstarrt, die aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Da die Verbindung aber bei der Analyse zu viel Stickstoff ergab, also wahrscheinlich noch etwas 5-Anilopyrazolon enthielt, wurde sie in verdünnter Salzsäure gelöst und die klare Lösung mit viel Wasser versetzt. Dadurch fällt das 5-Acetylanilinopyrazol sofort wieder aus, während 5-Anilopyrazolon gelöst bleibt. Der ausgeschiedene Körper wurde nochmals aus Ligroin umkrystallisiert und erwies sich nun als rein.

0,1171 g gaben 14,6 ccm Stickgas bei 15° und 746 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,46	14,50

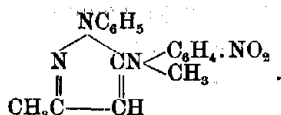
Das 5-Acetylanilinopyrazol bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 96° und ist leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Ligroin, nicht in Wasser. Es löst sich auch in 10prozentiger Salzsäure, wird aber durch Wasser völlig wieder gefällt. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung auf die Verbindung.

Die entsprechende Benzoylverbindung ist schon früher beschrieben.¹⁾

¹⁾ Diese Annalen 339, 180 (1905).

1-Phenyl-3-methyl-5-methylnitrilanilopyrazol¹⁾

(5-Nitropseudoanilopyrin);



Die p- und m-Verbindungen sind durch Erhitzen der unten beschriebenen Jodmethyle der 2,5-Nitranilopyrine erhalten worden. Sobald sich kein Jodmethyl mehr abspaltet, hört man mit Erhitzen auf und krystallisiert den Rückstand wiederholt aus Alkohol um.

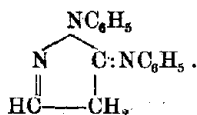
0,2215 g der p-Verbindung ergaben 0,5368 CO₂ und 0,1503 H₂O.

0,2231 g „ m- „ „ 0,5407 CO₂ „ 0,1504 H₂O.

	Ber.	Gef.	
		p-Verb.	m-Verb.
C	66,23	66,09	66,11
H	5,19	5,28	5,29

Die zwei 5-Nitropseudoanilopyrine bilden derbe, gelbe Krystalle. Die p-Verbindung schmilzt bei 174°, die m-Verbindung schmilzt bei 125°. Auch die entsprechenden 5-Methyl-p-brom- und -p-chloranilopyrazole wurden dargestellt²⁾ und analysiert. Beide krystallisieren gut; ersteres schmilzt bei 84°, letzteres bei 61°. Das hiermit isomere 1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-anilopyrazol schmilzt bei 120°, die entsprechende Chlorverbindung bei 126°.³⁾

2. 1-Phenyl-5-anilopyrazolon,



Dieses einfachste Anilopyrazolon wurde von Friedrich Walter durch Erhitzen des Jodmethyle des 1-Phenyl-5-chlorpyrazols (siehe diese Abh. unter II) mit 2 Molgew. Anilin auf 200° erhalten. Das Reaktions-

¹⁾ Untersucht von Herrn Wurl.

²⁾ Untersucht von Herrn Thomas.

³⁾ Untersucht von Herrn Isert.

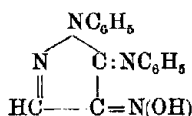
produkt wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, das abgeschiedene Anilin mit Wasserdampf überdestilliert und dem Rückstand das Anilopyrazolon durch Äther entzogen.

0,1254 g gaben 19,6 ccm Stickgas bei 19° und 758 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	17,91	18,22

Das 1-Phenyl-5-anilopyrazolon bildet weiße Prismen, schmilzt bei 138° und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Phenylmethylverbindung.

Die Isonitroso- (oder Nitroso)verbindung



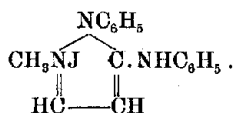
wurde analog wie die Phenylmethylverbindung dargestellt und scheidet sich aus der gelben salzsauren Lösung schon durch Wasser als grünes, bald erstarrendes Öl aus, das aus Ligroin umkrystallisiert wurde.

0,1732 g gaben 31,6 ccm Stickgas bei 21° und 768 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	21,26	21,41

Die Nitrosoverbindung bildet blattgrüne, derbe Krystalle und schmilzt bei 113°.

Das *Jodmethylat* des Phenylanilopyrazolons, das jedenfalls die Konstitution



besitzt, wird durch Erhitzen der Komponenten auf 110° bis 120° erhalten und ist identisch mit dem unten beschriebenen jodwasserstoffsauren Salz des Phenyl-2-methyl-2,5-anilopyrazols. Ebenso verbindet sich das Phenylanilopyrazolon mit Jodäthyl und Jod-n-propyl beim Erhitzen auf 120° im Einschmelzrohr. Das *Jodäthylat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ krystallisiert aus heißem Wasser in farblosen Blättchen und schmilzt bei 149°.

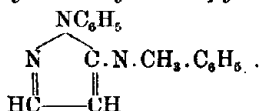
,1842 g gaben 0,1108 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	32,43	32,50

Das Jodpropylat, $C_{15}H_{13}N_3, C_3H_7J$ schmilzt bei 165°
0,1523 g gaben 0,0887 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	31,33	31,47

1-Phenyl-5-methylanilinopyrazol,



Der Körper bleibt beim Erhitzen des Jodmethylenes des 1-Phenyl-2-methylanilinopyrazols unter 13 mm Druck als Öl zurück, das bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die man aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1521 g gaben 0,4312 CO_2 und 0,0818 H_2O .

	Ber.	Gef.
C	77,04	77,32
H	6,06	6,02

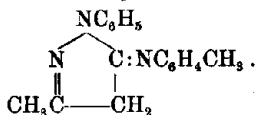
Die Verbindung krystallisiert in gut ausgebildeten derben Prismen und schmilzt bei 51° .

Die 4-Nitrosoverbindung $C_{16}H_{14}N_3 \cdot \text{NO}$ wird leicht durch Zusatz von Natriumnitrit zu der salzsauren Lösung des 5-Methylanilinopyrazols und Verdünnen mit viel Wasser erhalten und bildet dunkelgrüne, beständige Krystalle, die bei 99° schmelzen.

0,1732 g gaben 29,8 cem Stickgas bei 15° und 759 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	20,16	20,37

3. 1-Phenyl-3-methyl-5-toluidopyrazolon,



Die p- und o-Verbindungen wurden zuerst von Waldemar Mentzel¹⁾ durch Erhitzen der jodwasserstoff-

¹⁾ Über die Isomerie der p- und o-Tolylanilinopyrine mit den 2,5-Tolylaminopyrinen. Inaug.-Dissert. Rostock 1906.

sauren Salze der betreffenden unten beschriebenen 1-Phenyl-2,5-tolylaminopyrine unter Abspaltung von Jodmethyl erhalten. Die Toluidopyrazolone gehen hierbei unter einem Druck von 15–20 mm bei 210–220° als bald erstarrende Öle über und werden aus Ligroin oder Alkohol umkrystallisiert. In größeren Mengen wurde die p-Verbindung durch Erhitzen von 1 Molgew. Antipyrinchlorid mit 2 Molgew. p-Toluidin ganz analog dem 5-Anilopyrazolon erhalten.

0,1097 g der p-Verbindung gaben 0,3111 CO₂ und 0,0652 H₂O.

0,1246 g „ o- „ „ 0,3551 CO₂ „ 0,0778 H₂O.

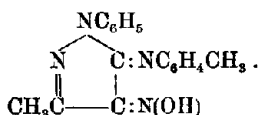
Ber.

Gef.

		p-Verb.	o-Verb.
C	77,57	77,34	77,72
H	6,52	6,96	6,99

Das p-Toluidopyrazolon bildet weiße Blättchen und schmilzt bei 109°, das o-Toluidopyrazolon feine, seiden-glänzende Nadelchen vom Schmelzp. 72°. Beide sind leicht in organischen Flüssigkeiten und Säuren, nicht in Wasser löslich. Zur Verallgemeinerung der bei dem 5-Anilopyrazolon festgestellten Umsetzungen wurde die p-Toluidoverbindung näher untersucht.

*1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-p-toluidopyrazolon*¹⁾,



Die Isonitrosoverbindung wird ganz ähnlich wie in der Phenylreihe, jedoch unter Anwendung von alkoholischer Salzsäure zur Lösung des 5-Toluidopyrazolons dargestellt, da sich aus wässrig salzsaurer Lösung leicht festes Salz beim Abkühlen ausscheidet. Nach Zusatz der berechneten Menge von Natriumnitrit, unter Vermeidung jeden Überschusses, wird die rote Lösung mit Wasser verdünnt, die Isonitrosoverbindung mit Natronlauge gefällt, getrocknet und mit wenig Äther behandelt, der haupt-

¹⁾ Untersucht von F. Risse.

sächlich die gelbe isomere Furazanverbindung löst. Der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert oder in mehr Äther gelöst und die Lösung mit Petroläther gefällt.

0,1897 g	gaben	0,4894 CO ₂	und	0,0939 H ₂ O.
0,1285 g	„	20,69 ccm Stickgas	bei 19°	und 771 mm Druck.
		Ber.		Gef.
C		69,82		69,71
H		5,52		5,54
N		19,18		19,10

Die Isonitrosoverbindung bildet tiefgrüne Blättchen und schmilzt bei 117°. Sie löst sich in Alkohol mit der Farbe des Chlorophylls, in Essigäther und Benzol mit rein grüner, in Natronlauge mit roter Farbe. Beim Stehen dieser Lösung in der Wärme trübt sich dieselbe bald, indem sich unter Entfärbung die Furazanverbindung ausscheidet.

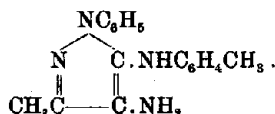
Auch salpetrige Säure bewirkt in der salzsauren Lösung der Nitrosoverbindung sehr schnell die Umwandlung in den Furazankörper.

Salzsaures Salz, C₁₇H₁₆N₄O, HCl. Dasselbe fällt beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der Nitrosoverbindung als rotgelber Niederschlag.

0,3226 g	gaben	0,1389 AgCl.
		Ber.
Cl		10,78
		Gef.
		10,65

Das Salz schmilzt bei 152° und zerfällt sehr leicht unter Abgabe von Salzsäure.

1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-toluidinopyrazol,



Die Reduktion des 4-Isonitrosotoluidinopyrazolons oder 4-Nitrosotoluidinopyrazols geschieht am besten in alkoholischer Lösung, die mit etwas Wasser versetzt ist, mit Natriumhydrosulfit in der Wärme. Beim Verdünnen

mit Wasser scheidet sich die Aminoverbindung als gelbes Öl aus, das bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die in Äther gelöst und mit Ligroin in der Kälte gefällt wurde, da beim Umkrystallisieren aus heißem Ligroin leicht eine Rotfärbung der Krystalle eintritt.

0,2323 g gaben 40,20 ccm Stickgas bei 21° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	20,14	20,10

Die Aminoverbindung bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 131°, löst sich leicht in Alkohol, Äther und heißem Ligroin und färbt sich an der Luft leicht rot.

Salzsaures Salz, $C_{17}H_{13}N_4 \cdot HCl$. Die Verbindung wird ganz wie die entsprechende Phenylverbindung erhalten und bildet weiße, glänzende Schuppen vom Schmelzp. 241° bis 242°.

0,3056 g gaben 0,1384 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,29	11,20

Die *Azimidoverbindung* $C_{17}H_{15}N_5$ wird ebenfalls wie die der Phenylreihe dargestellt und bildet weiße, sich leicht rotfärbende Nadeln, die sich asbestartig zusammenballen.

0,1472 g gaben 31,80 ccm Stickgas bei 19° und 756 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	24,22	24,50

Die Verbindung schmilzt bei 111—112°, verpufft bei höherem Erhitzen und löst sich leicht in Alkohol und in Äther, schwer in Petroläther.

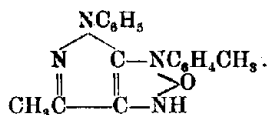
Die *Acetylverbindung* $C_{17}H_{16}N_3 \cdot NHCOCH_3 + H_2O$, vermittelst Essigsäureanhydrid erhalten, bildet weiße Blättchen und schmilzt bei 193°.

0,2109 g verloren bei 105° 0,0110 H_2O .

0,1540 g gaben 20,0 ccm Stickgas bei 20° und 756 mm Druck.

	Ber.	Gef.
H_2O	5,33	5,22
N	16,57	16,84

1-Phenyl-3-methyl-pyrazo-4,5-p-tolyldihydrofurazan,



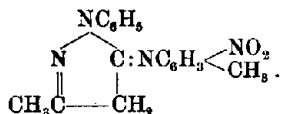
Das Dihydrofurazan wird ganz wie die Phenylverbindung durch Umlagerung der Nitrosoverbindung in salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure erhalten und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,2052 g gaben 34,00 cem Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	19,18	19,33

Der Körper bildet gelbe, verfilzte Nadeln, schmilzt bei 176° und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin, nicht in Petroläther.

1-Phenyl-3-methyl-5-nitrotoluidopyrazolon,



Diese früher von Gunkel dargestellte, jetzt von mir genauer untersuchte Verbindung wird erhalten, indem man 5 g des 1-Phenyl-3-methyl-5-p-toluidopyrazolons in etwa 100 g konz. Salpetersäure, die auf - 5° abgekühlt ist, einträgt und die Lösung in viel Wasser gießt. Die Verbindung scheidet sich dann als roter krystallinischer Niederschlag aus und wird aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

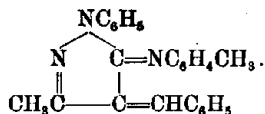
0,1186 g gaben 18 cem Stickgas bei 20° und 747,2 mm Druck

	Ber.	Gef.
N	18,18	17,81

Das 5-Nitrotoluidopyrazolon bildet lange, scharlachrote Nadeln und schmilzt bei 97°. Es ist löslich in heißer verdünnter Salzsäure, aus der es beim Erkalten unverändert auskrystallisiert, und ähnlich wie das synthetisch dargestellte p-Nitranilopyrazolon etwas löslich in heißer verdünnter Natronlange mit fuchsinroter Farbe.

Auch in organischen Verbindungen, wie Alkohol, Äther usw. löst es sich leicht. Es bildet in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit eine grüne Nitroso- bzw. Isonitrosoverbindung vom Schmelzp. 150° , die sich in alkalischer Lösung in einen gelben Furazankörper umlagert, der bei 172° schmilzt.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-p-toluidopyrazolon,



Das Phenylmethyltoluidinopyrazol kondensiert sich mit Benzaldehyd und Anisaldehyd ganz wie die Anilino- verbindung bei Zusatz von Chlorzink unter Anwendung derselben Mengenverhältnisse. Die Benzylidenverbindung bildet kleine, gelbgrüne Prismen, schmilzt bei 163° und ist leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und in Ligroin. Die Lösungen in Äther, Alkohol und Ligroin zeigten starke blaue Fluoreszenz, die in Alkohol weniger und die in Eisessig nicht mehr.

0,2003 g gaben 0,6051 CO_2 und 0,1109 H_2O .

0,1458 g „ 15,5 cem Stickgas bei 21° und 751 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	82,01	81,90
H	6,03	6,19
N	11,99	12,19

Die *Anisylidenverbindung* $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 184° .

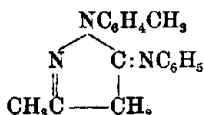
0,2133 g gaben 0,6142 CO_2 und 0,1106 H_2O .

0,2206 g „ 21,80 cem Stickgas bei 22° und 765 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	78,74	78,53
H	6,03	5,93
N	11,02	11,45

Gegen Lösungsmittel verhält sich der Körper wie die vorhergehende Verbindung und zeigt auch dieselben Fluoreszenzverhältnisse.

4. 1-Tolyl-3-methyl-5-anilopyrazolon,



Die p- und o-Verbindungen wurden durch Destillation der jodwasserstoffsäuren Salze der betreffenden unten beschriebenen Tolylanilopyrine unter 12 mm Druck erhalten, wobei sie als rasch erstarrende Öle übergehen. Die p-Verbindung wurde aus Ligroin, die o-Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1822 g der p-Verbindung gaben 0,5169 CO₂ und 0,1099 H₂O.

0,1844 g „ o- „ „ 0,4672 CO₂ „ 0,0984 H₂O.

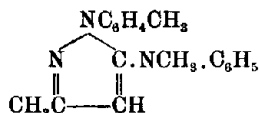
Ber.

Gef.

		p-	o-
C	77,51	77,72	77,50
H	6,52	6,72	6,70

Beide bilden weiße Nadeln und lösen sich leicht in organischen Lösungsmitteln und in verdünnten Säuren, nicht in Wasser. Die p-Verbindung schmilzt bei 106°, die o-Verbindung bei 131°.

1-Tolyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol,



Die p-Verbindung wurde sowohl durch Erhitzen von p-Tolylantipyrinchlorid mit Monomethylanilin als auch durch Destillation des jodwasserstoffsäuren Tolylanilopyrins erhalten, die o-Verbindung nur nach letzterer Methode.

Die Ausführung nach der ersten Methode erfolgt ganz entsprechend der oben angegebenen Vorschrift zur Darstellung des 1-Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazols. Es fällt aus der salzsäuren Lösung auf Zusatz von Wasser meist als hellgelbes Öl aus, das durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther isoliert und aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Nach der zweiten Methode wurden die feinpulverisierten jodwasserstoffsäuren Salze unter 15—20 mm Druck der Destillation unterworfen, wobei die 5-Methylanilino-pyrazole bei 225—230° bzw. bei 250° als bald erstarrende Öle übergingen und durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Ligroin gereinigt wurden.

0,2050 g der p-Verbindung gaben 0,5871 CO₂ und 0,1250 H₂O.

0,1051 g „ o- „ „ 0,2991 CO₂ „ 0,0650 H₂O.

	Ber.	Gef.	
		p-Verb.	o-Verb.
C	77,92	78,10	77,61
H	6,92	6,83	6,93

Beide Verbindungen krystallisieren in gut ausgebildeten weißen Prismen und lösen sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, etwas schwerer in Ligroin. Ebenso sind sie in Säuren löslich, werden aber durch viel Wasser aus dieser Lösung gefällt. Die p-Verbindung schmilzt bei 96°, die o-Verbindung bei 67°.

Salzsaures Salz des p-Tolyl-3-methyl-5-methylanilino-pyrazols C₁₈H₁₉N₃, HCl. Verdampft man eine Lösung des 5-Methylanilinopyrazols in absolutem Alkohol, die bis zur stark sauren Reaktion mit konz. Salzsäure versetzt ist, auf dem Wasserbade bis zur Ölkonsistenz und gießt sie dann tropfenweise in absoluten Äther, so scheidet sich das Salz als weiße Krystallmasse ab, die über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet wird.

0,1306 g gaben 0,0612 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,31	11,60

Das Salz schmilzt bei 133,5° und zerfällt leicht in die Komponenten.

• *Platindoppelsalz*, (C₁₈H₁₉N₃, HCl)₂PtCl₄ + 2H₂O. Dasselbe krystallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol in rotgelben Nadeln und schmilzt bei 189°.

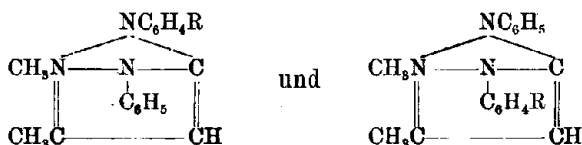
0,4190 g verloren bei 105° 0,0145 H₂O.

	Ber.	Gef.
H ₂ O	3,66	3,48

II. Über substituierte Iminopyrine.

Von diesen Verbindungen wurde zunächst das einfachste Phenylderivat, das 1-Phenyl-2-methyl-2,5-anilopyrazol dargestellt und untersucht. Es mußte hierzu das 1-Phenyl-5-chlorpyrazol hergestellt werden, von dem auch eine Reihe einfacher Derivate untersucht wurde. Von dem früher beschriebenen Anilopyrin wurden die 2,5-Nitro- und Amidoderivate, sowie die 1- und 2,5-Chlor- und Bromverbindungen dargestellt. Die 2,5-Nitroanilopyrine entstehen durch Einwirkung der Nitraniline auf Antipyrinchlorid. Es ergab sich dabei, daß so nur das p- und m-Nitranilin reagieren, während die o-Verbindung ganz ohne Wirkung war. Dasselbe ergab sich auch bei der Einwirkung der Chlor- und Bromaniline. Auch bei Dichloranilinen und Nitrotoluidinen erfolgte eine Einwirkung nur, wenn die beiden Chloratome bzw. die Methyl- und Nitrogruppe zur Amidogruppe in m- und p-Stellung standen, die Substituenten konnten dagegen unter sich auch in o-Stellung stehen. Auch die Methylgruppe allein übt in o-Stellung einen ungünstigen Einfluß bei der Einwirkung der Toluidine auf das Antipyrinchlorid aus, wenn sie die Reaktion auch nicht ganz verhindert.

Diese Derivate des Anilopyrins wurden hauptsächlich näher untersucht um festzustellen, ob Verbindungen von der Konstitution

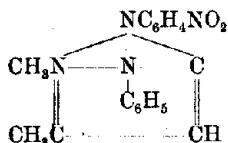


identisch oder isomer seien. Es hat sich ergeben, daß immer das letztere der Fall ist.

Die 2,5-Nitroanilopyrine bilden schön ausgebildete dunkelrote Krystalle und sind äußerlich den früher¹⁾

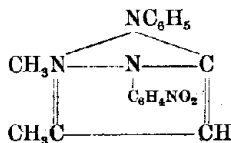
¹⁾ Diese Annalen 378, 315, 324, 348 (1911).

beschriebenen 1-Nitroanilopyrinen sehr ähnlich, in ihren Schmelzpunkten aber sehr verschieden:



1-Nitranilopyrin

Schmelzp.: p- 108°, m- 110°



2,5-Nitranilopyrin

Schmelzp.: p- 129°, m- 114°

Dasselbe ist bei den Chlor- und Bromanilopyrinen der Fall.

	Schmelzp.		Schmelzp.
1-p-Chloranilopyrin	96°	2,5-p-Chloranilopyrin	78°
1-p-Bromanilopyrin	117°	2,5-p-Bromanilopyrin	81°

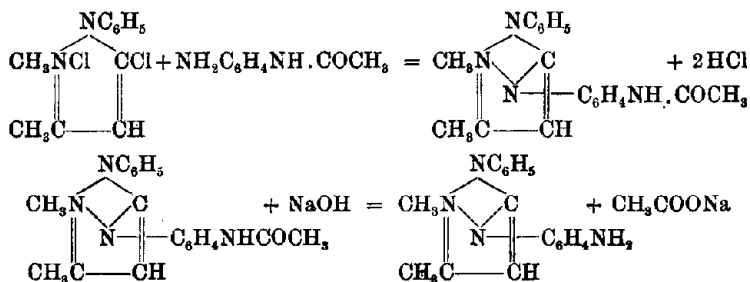
Auch in ihren Derivaten sind die betreffenden gleich zusammengesetzten Pyrine ganz verschieden.

Das 1-Tolylanilopyrin hat zwar denselben Schmelzpunkt wie das Phenyl-p-tolyliminopyrin (106°), aber in ihren Derivaten sind sie ganz verschieden. Das jodwasserstoffsäure Salz der ersten Verbindung schmilzt z. B. bei 196°, das der zweiten bei 166°, während die Schmelzpunkte der betreffenden Jodmethyle 196 und 175° sind. Das o-Tolylanilopyrin schmilzt bei 129°, während das gleich zusammengesetzte Phenyl-o-tolyliminopyrin bei 69° schmilzt.

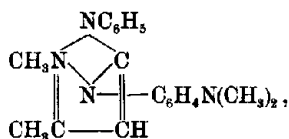
Die Bedeutung dieser Isomerie für die Konstitution dieser Verbindungen ist schon in der ersten Abhandlung¹⁾ über diesen Gegenstand so ausführlich behandelt, daß ich diesem hier nichts hinzuzufügen habe.

Zur weiteren Kenntnis der angeführten Pyrine wurden die 2,5-Nitroanilopyrine in die Amidoverbindungen durch Reduktion übergeführt. Diese lassen sich aber leichter durch Einwirkung von p- oder m-Monoacetylphenylendiamin auf Antipyrinchlorid und nachfolgender Abspaltung des Acetylrestes aus dem zuerst entstehenden 2,5-Acetylaminopyrin erhalten:

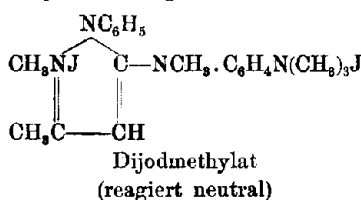
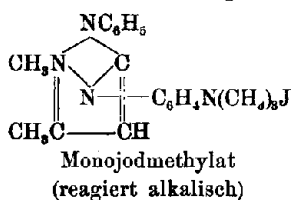
¹⁾ Diese Annalen 339, 130ff. (1905).



Das p-Dimethylaminoanilopyrin

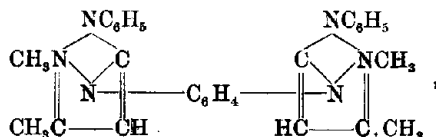


ein schön krystallisierender Körper, läßt sich sehr leicht durch Kondensation von Antipyrinchlorid mit p-Amidodimethylanilin erhalten. Es ist eine zweisäurige Base, die sich mit 1 oder 2 Molgew. Jodwasserstoff und auch mit 1 oder 2 Molgew. Jodmethyl vereinigt:



Auch das p-Monomethylaminoanilopyrin läßt sich über das Nitrosamin erhalten.

Durch Kondensation von freiem m-Phenylendiamin mit Antipyrinchlorid entsteht eine Bisverbindung, das m-Phenylendiiminopyrin,



indem beide NH_2 -Gruppen reagieren, als wohlcharakterisierter, gut krystallisierender Körper.

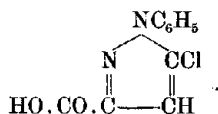
Ähnliche Pyrine wurden auch durch Kondensation von Antipyrinchlorid mit Benzidin erhalten. Dieselben sollen später beschrieben werden.

1. 1-Phenyl-2-methyl-2,5-anilopyrazol und dessen Derivate.

Bearbeitet von *Friedrich Walter*.¹⁾

Zur Darstellung dieses Pyrins war als Ausgangsmaterial eine größere Menge von 1-Phenyl-5-chlorpyrazol-nötig. Dasselbe kann entweder über den 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureester durch Abspaltung von Kohlensäure aus der 1-Phenyl-5-chlorpyrazol-3-carbonsäure oder aus dem 1-Phenyl-5-pyrazolon durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid erhalten werden. Nach der ersten Methode wurde es zu einem anderen Zweck von Carl Grohmann²⁾ dargestellt.

1-Phenyl-5-chlorpyrazol-3-carbonsäure,



Der zur Darstellung dieser Verbindung nötige 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureester wurde nach den Angaben von W. Wislicenus³⁾ durch Kondensation von Oxalessigester mit Phenylhydrazin dargestellt. Es bildet sich zuerst unter starker Erwärmung und Austritt von Wasser das Phenylhydrazon, welches beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade unter Abspaltung von Alkohol in den Pyrazoloncarbonsäureester übergeht. Das nach dem Verdampfen des Alkohols erstarrte Reaktionsprodukt wurde mit Äther angerieben und so lange damit

¹⁾ Über einige Pyrine des 1-Phenyl-5-pyrazolons. Inaug.-Diss. Rostock 1910. Auf S. 17 und 19 der Dissertation sind in den Formeln leider einige Druckfehler stehen geblieben.

²⁾ Über Phenylhalogenpyrazole. Inaug.-Diss. Rostock 1902.

³⁾ Diese Annalen **246**, 321 (1888); **277**, 382 (1893).

gewaschen, bis es weiß war. Es hatte den richtigen Schmelzp. $180-182^{\circ}$ und konnte direkt in dieser Form angewandt werden. Die Ausbeute betrug 60 Proz. des angewandten Oxalessigesters.

Zur Überführung dieses Pyrazoloncarbonsäureesters in die entsprechende 5-Chlorpyrazolcarbonsäure erwies es sich nach längeren Versuchen am zweckmäßigsten, denselben mit der doppelten Menge Phosphoroxychlorid und ebensoviel trockenem Benzol im Einschmelzrohr auf $160-170^{\circ}$ zu erhitzen. Der Rohrinhalt wurde dann einige Zeit mit überschüssiger Natronlauge erhitzt, die alkalische Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit Salzsäure versetzt und die ausgeschiedene Säure nach dem Auswaschen unter Zusatz von Tierkohle einigemal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute läßt viel zu wünschen übrig und betrug im günstigsten Falle 10 Proz. des Ausgangsmaterials.

0,1345 g gaben 0,2676 CO_2 und 0,0447 H_2O .

0,1171 g „ 13,25 ccm Stickgas bei $21,5^{\circ}$ u. 758 mm Druck.

0,1937 g „ 0,1193 AgCl.

	Ber.	Gef.
C	58,93	54,26
H	3,14	3,69
N	12,58	12,81
Cl	15,50	15,23

Die Säure bildet weiße, verfilzte Nadeln, schmilzt bei 158° und ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Auch in konz. Salzsäure ist sie löslich und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Bei starkem Erhitzen spaltet sie sich in 1-Phenyl-5-chlorpyrazol und Kohlendioxyd.

Das *Bariumsalz*, $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl})_2\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$, fällt als weißer Niederschlag auf Zusatz von Chlorbarium zu einer Lösung der Säure in wäßrigem Ammoniak und wird aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0,3301 g verloren bei 105° 0,0619 H_2O .

	Ber.	Gef.
H_2O	18,07	18,72

0,1747 g des wasserfreien Salzes gaben 0,0695 BaSO₄.

	Ber.	Gef.
Ba	23,62	23,38

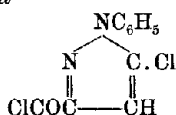
Es bildet weiße Blättchen und ist in Wasser schwer löslich.

Zur Darstellung des *Äthylesters* C₁₀H₆N₂OCl.OCl.C₂H₅ wurde die Säure in absolut alkoholischer Lösung mit etwas konz. Schwefelsäure 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, das Ganze in Wasser gegossen, der Ester mit Äther ausgeschüttelt und zuletzt aus Petroläther umkrystallisiert.

0,1677 g gaben 0,3541 CO₂ und 0,0740 H₂O.

	Ber.	Gef.
C	57,48	57,38
H	4,39	4,40

Der Ester bildet silberweiße Blättchen und schmilzt bei 46°. Er unterscheidet sich von dem 1-Phenylpyrazoloncarbonsäureester außer durch seinen Schmelzpunkt auch dadurch, daß er in verdünnter Natronlauge unlöslich ist, während der letztere als Pyrazolon sich löst. Auch das *Säurechlorid*

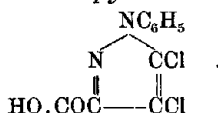


wurde durch Verreiben der Säure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und Behandeln der Produkte mit Eiswasser erhalten. Es krystallisiert aus Petroläther in langen, weißen Nadeln und schmilzt bei 96°.

0,2360 g gaben in wäßriger Lösung 0,1373 AgCl.

	Ber. f. 1 Atom Cl	Gef.
Cl	14,73	14,39

1-Phenyl-4,5-dichlorpyrazol-3-carbonsäure,



Beim Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung der Monochlorpyrazol-3-carbonsäure in Eisessig scheidet

sich diese Säure so reichlich aus, daß die Flüssigkeit breiförmig erstarrt. Nach dem Verdunsten oder Absaugen des Eisessigs wurde sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1532 g gaben 0,1694 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	27,62	27,34

Die Säure bildet kleine weiße Prismen und schmilzt bei 214°. Versetzt man eine Eisessiglösung der Monochlorpyrazolcarbonsäure mit der entsprechenden Menge von Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, so verschwindet die Farbe des Broms, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich die der oben beschriebenen Dichlorpyrazolcarbonsäure entsprechende 4-Bromverbindung, die *1-Phenyl-4-brom-5-chlorpyrazol-3-carbonsäure*, $C_{10}H_6N_2O_2ClBr$, als weißer Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird.

0,1649 g gaben 0,1789 g Halogensilber, das beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0241 an Gewicht verlor.

	Ber.	Gef.
Cl	11,77	11,57
Br	26,53	26,19

Die Säure bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 222°.

1-Phenyl-5-pyrazolon,

Dieses Pyrazolon wurde nach den Angaben von L. Claisen und E. Haase¹⁾, mit einigen für die Gewinnung größerer Mengen dieser Verbindung sehr wesentlichen Abänderungen, wie sie auch von Michaelis und Ziesel²⁾ bei der Darstellung der entsprechenden o-Tolylverbindung angewandt wurden, erhalten.

Es wurden zu diesem Zwecke molekulare Mengen von Äthoxymethylenmalonsäureester und Phenylhydrazin unter Eiskühlung kondensiert und das bei 112° schmelzende Reaktionsprodukt, das Hydrazid $C_6H_5NH.NH.CH:C(COOC_2H_5)_2$ mit so viel 35 prozentiger Kalilauge 8 Stunden am Rück-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 36 (1895).

²⁾ Diese Annalen 373, 142 (1910).

flußkühler erhitzt, daß auf je 1 g des Hydrazides 4 ccm Kalilauge kamen. Es tritt hierbei zunächst lebhafte Rotfärbung ein, die allmählich in einen braunen Farbenton umschlägt, während die feste Substanz langsam vollständig in Lösung geht. Alsdann läßt man das Ganze erkalten und säuert mit Salzsäure schwach an, wobei man auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Es scheidet sich hierbei das 1-Phenylpyrazolon als hellbraune Masse ab, die nach dem Erkalten fest wird und die aus siedendem Wasser umkrystallisiert wird.

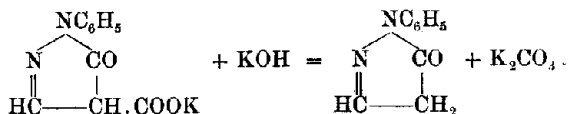
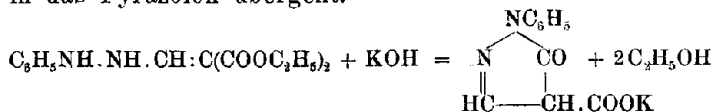
0,1160 g gaben 0,2854 CO₂ und 0,0497 H₂O.

0,1151 g „ 23,0 ccm Stickgas bei 21° und 760 mm Druck.

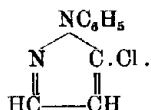
	Ber.	Gef.
C	67,50	67,10
H	5,00	4,79
N	17,30	17,22

Das 1-Phenyl-5-pyrazolon wird so in langen, prachtvollen Nadeln erhalten von dem Schmelzp. 118°, den auch Claisen und Haase angeben. Die Ausbeute beträgt nach dieser Methode 60 Proz. vom Gewicht des angewandten Äthoxymethylenmalonsäureesters.

Die Bildung des Pyrazolons erfolgt so, daß zuerst die 1-Phenyl-5-pyrazolon-4-carbonsäure gebildet wird, die dann unter Abspaltung von Kohlensäure durch das Alkali in das Pyrazolon übergeht.



1-Phenyl-5-chlorpyrazol,



Zur Gewinnung dieser Verbindung aus der 3-Carbonsäure wird dieselbe 12 Stunden im Einschmelzrohr auf 200—210° erhitzt, der Rohrinhalt, eine dicke braune Flüssigkeit, mit Wasserdampf erhitzt und dem Destillat das übergegangene Chlorpyrazol mit Äther entzogen. Nach dem Abtreiben des Äthers wird das Chlorpyrazol bei gewöhnlichem Druck destilliert.

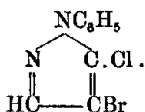
0,1921 g gaben 0,1550 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	19,88	19,61

Zur Darstellung des Phenyl-5-chlorpyrazols aus dem Phenyl-5-pyrazolon wird 1 Molgew. des letzteren mit 4 Molgew. Phosphoroxychlorid 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 140—150° erhitzt und das Reaktionsprodukt wie oben angegeben behandelt.

Das 1-Phenyl-5-chlorpyrazol bildet eine farblose, an der Luft leicht gelblich werdende Flüssigkeit, die bei 250° siedet und einen eigentümlichen Geruch besitzt. Es ist mit organischen Lösungsmitteln leicht mischbar und löst sich auch in konz. Salzsäure, wird aber aus der Lösung durch Wasser wieder ausgefällt.

1-Phenyl-4-brom-5-chlorpyrazol,



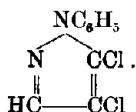
Versetzt man eine Eisessiglösung des 5-Chlorpyrazols mit der entsprechenden Menge Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, so erstarrt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit fast völlig zu einem Krystallbrei. Nach dem Absaugen des Eisessigs wird der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,3672 g gaben 0,4673 g Halogensilber, das im Chlorstrom 0,0625 g an Gewicht verlor.

	Ber.	Gef.
Cl	13,78	13,65
Br	31,06	30,66

Die Verbindung bildet weiße Prismen und schmilzt bei 65°.

1-Phenyl-4,5-dichlorpyrazol,



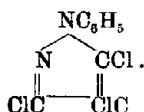
Diese Verbindung läßt sich nicht durch Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung des Phenyl-5-chlorpyrazols erhalten, da so immer eine ölige Masse erhalten wurde, aus der sich kein einheitlicher Körper isolieren ließ. Es wurde deshalb das 1-Phenyl-5-chlorpyrazol mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid 5 Stunden auf 150—160° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Eiswasser behandelt. Die abgeschiedene anfangs ölige Masse erstarrt nach einiger Zeit zu einer hellbraunen krystallinischen Masse, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, das reine Dichlorpyrazol ergab.

0,1512 g gaben 0,2017 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	33,33	32,99

Das Dichlorpyrazol bildet farblose Prismen und schmilzt bei 48°. Daß es wirklich die beiden Chloratome in 4,5-Stellung besitzt, geht daraus hervor, daß es auch durch Erhitzen der oben beschriebenen 1-Phenyl-4,5-dichlorpyrazolcarbonsäure im Einschmelzrohr auf 200—220° unter Abspaltung von Kohlensäure erhalten wird. Es ist isomer mit dem von Michaelis und Röhmer¹⁾ durch Erhitzen von 1-Phenyl-3,5-pyrazolidon mit Phosphoroxychlorid erhaltenen 1-Phenyl-3,5-dichlorpyrazol, das schon bei 25° schmilzt.

1-Phenyl-3,4,5-trichlorpyrazol,



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3009 (1898).

Diese Verbindung entsteht nicht durch weitere Chlorierung des eben beschriebenen 4,5-Dichlorpyrazols, da beim Erhitzen des Phenyl-5-chlorpyrazols mit überschüssigem Phosphorpentachlorid immer nur das Dichlorpyrazol erhalten wurde. Das Wasserstoffatom in 3-Stellung ist also schwer ersetzbar. Es bildet sich aber leicht durch weitere Chlorierung des oben angeführten 1-Phenyl-3,5-dichlorpyrazols und ist so von H. Simon¹⁾ und später von R. Barth²⁾ erhalten worden. Obgleich dieses Trichlorpyrazol also nicht aus dem Phenyl-5-chlorpyrazol entsteht, halte ich es doch für zweckmäßig, diese Verbindung, die jedenfalls ein Abkömmling des Phenylpyrazols ist, hier mit zu beschreiben.

Zur Darstellung der Verbindung leitet man in eine Lösung von 3 g des 1-Phenyl-3,5-dichlorpyrazols in 30 g Chloroform etwa 20 Minuten lang einen Strom trocknen Chlors und verdunstet dann die rötlich gefärbte Lösung. Der Rückstand wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

0,2542 g gaben 0,4445 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	48,08	48,24

Die Verbindung bildet farblose, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 82° und ist unzersetzt sublimierbar. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, nicht in Wasser, Alkalien oder Säuren. Derselbe Körper wird auch durch Erhitzen von 1 Molgew. des 3,5-Dichlorpyrazols mit 1 Molgew. Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohr auf 150° erhalten.³⁾

¹⁾ Über Halogen- und Azothioderivate des 1-Phenylpyrazols. Inaug.-Dissert. Rostock 1904.

²⁾ Über einige Derivate des 1-Phenyl-3,5-pyrazolidons sowie über das 1-Bromphenyl- und 1-Chlorphenyl-3,5-pyrazolidon. Inaug.-Dissert. Rostock 1910.

³⁾ Die Angabe von H. Simon in dessen Dissertation, daß der so erhaltene Körper bei 96° schmilzt, hat sich nicht bestätigt. Der Schmelzpunkt der beiden nach den oben angegebenen Methoden erhaltene Körper ist derselbe und liegt bei 82°.

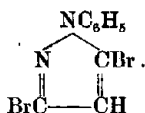
1-Phenyl-3,5-chlor-4-brompyrazol¹⁾,

Versetzt man das in Chloroform gelöste Phenyl-3,5-dichlorpyrazol mit der äquivalenten Menge Brom (1 Molgew.), das ebenfalls in Chloroform gelöst ist, so tritt unter lebhafter Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff Reaktion ein. Die beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibende feste Substanz wird durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge von anhängendem Brom und Bromwasserstoff befreit und dann aus Petroläther umkrystallisiert.

0,2170 g gaben 0,3518 g Halogensilber, das im Chlorstrom einen Gewichtsverlust von 0,0316 g ergab.

	Ber.	Gef.
Cl	24,30	24,33
Br	27,39	27,14

Das 1-Phenyl-3,5-dichlor-4-brompyrazol bildet sehr schöne, vollkommen durchsichtige Nadeln, schmilzt bei 85° und ist bei hoher Temperatur, wie die vorhergehende Verbindung, unzersetzt sublimierbar.

1-Phenyl-3,5-dibrompyrazol²⁾,

Man erhält diese Verbindung, indem man 1 Molgew. 1-Phenyl-3,5-pyrazolidon, das man nach der neuen Methode von Michaelis und Schenk³⁾ so leicht erhält, mit 3 Molgew. Phosphoroxibromid 10 Stunden lang auf 120—130° erhitzt, den dickflüssigen Rohrinhalt in Wasser gießt und das Dibrompyrazol mit Wasserdämpfen übertreibt oder mit Äther ausschüttelt. Die erstarrte Masse wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

0,3340 g gaben 0,4141 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	52,95	52,76

¹⁾ Dargestellt von H. Simon.

²⁾ Dargestellt von R. Barth.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3568 (1907) und **41**, 3867 (1908).

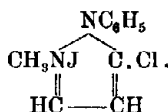
Das 1-Phenyl-3,5-dibrompyrazol bildet weiße Blättchen und schmilzt bei 50°. Durch Einwirkung von Brom auf eine Eisessiglösung dieser Verbindung, wobei man kurze Zeit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, erhält man schließlich auch das 1-Phenyl-3,4,5-tribrompyrazol, $C_9H_5N_2Br_3$, das sich auf Zusatz von Wasser ausscheidet und aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert wird.

0,2012 g gaben 0,2980 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	62,99	63,03

Es bildet lange, flache Nadeln, schmilzt bei 122° und löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln.

Jodmethylat des 1-Phenyl-5-chlorpyrazols,



Dieser Körper bildet sich leicht durch fünfstündiges Erhitzen gleicher Molekulargewichte des Phenyl-5-chlorpyrazols und Jodmethyls unter Zusatz von etwas Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100°. Das krystallinisch erstarrte Reaktionsprodukt wird mit Äther ausgewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0,1832 g gaben 0,1334 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	39,60	39,34

Es bildet schöne farblose Nadeln und schmilzt bei 161° unter Zersetzung. Das entsprechende Chlormethylat, $C_9H_7N_2Cl$, CH_3Cl , durch Kochen der wäßrigen Lösung des Jodmethylates mit Chlorsilber erhalten, krystallisiert in farblosen Tafeln, die an der Luft zerfließen und schmilzt bei 147°.

Das *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{10}N_2Cl_2)_2PtCl_4 + H_2O$, bildet, aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert, rotgelbe Krystalle und schmilzt bei 207°.

0,5213 g verloren bei 110° 0,0120 H_2O .

	Ber.	Gef.
H_2O	2,21	2,30

0,2598 g wasserfreie Substanz gaben 0,0641 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	24,52	24,67

Versetzt man eine konz. wäßrige Lösung des Chlor-methylates mit wäßriger Pikrinsäure, so scheidet sich das *Pikrat*, $C_{10}H_{10}N_2Cl.O.C_6H_2(NO_2)_3$, zuerst ölig aus, erstarrt aber bald zu einer krystallinischen Masse, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wird.

0,1426 g gaben 20,4 ccm Stickgas bei 16° und 759 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	16,65	16,93

Es bildet schöne hellgelbe Nadeln und schmilzt bei 106°.

Das *Jodäthylat* des 1-Phenyl-5-chlorpyrazols $C_9H_7N_2Cl, C_2H_5J$ wird in analoger Weise durch Erhitzen der Komponenten auf 120° unter Zusatz von Äthylalkohol erhalten und krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 209° schmelzen.

0,4732 g gaben 0,3294 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	37,94	37,81

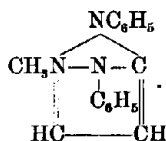
Auch hier wurden das Chloräthylat (Schmelzp. 181°) und das Platindoppelsalz (Schmelzp. 217°) dargestellt und analysiert.

Das *Jodpropylat*, $C_9H_7N_2Cl, nC_3H_7J$, bildet sich viel schwerer als die vorher beschriebene Verbindung, so daß man einen Überschuß von n-Propyljodid anwenden und auf 130° erhitzen muß. Es krystallisiert aus Alkohol in weißen Prismen und schmilzt bei 156° unter Zersetzung.

0,2531 g gaben 0,1696 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	36,40	36,21

1-Phenyl-2-methyl-2,5-anilopyrazol,



Die Darstellung dieses Pyrins geschieht nach der allgemeinen Methode, indem 1 Molgew. des Jodmethylates

mit 2 Molgew. Anilin 2 Stunden lang im Ölbad auf 125° erhitzt werden. Das beim Erkalten erstarrende Reaktionsprodukt wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, das abgeschiedene Anilin mit Wasserdampf übergetrieben und das zurückbleibende Anilopyrazol mit Äther ausgeschüttelt. Es hinterbleibt beim Verdunsten des Äthers zuerst als Öl, geht aber beim Anreiben mit Alkohol in einen Krystallbrei über und wird zuletzt aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1436 g gaben 0,4048 CO_2 und 0,0796 H_2O .

0,1165 g „ 16,9 ccm Stickgas bei 17° und 765 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	77,04	76,88
H	6,06	6,20
N	16,89	17,18

Das 1-Phenyl-2-methyl-2,5-anilopyrazol bildet farblose, lichtbrechende, monokline Krystalle (beobachtete Flächen: Basis $0P$, Orthopinakoid $\infty P\infty$, Klinopinakoid und ein Klinodoma $mP\infty$) und schmilzt bei 128° . Es ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und verdünnten Säuren, schwerer in Wasser und hat einen bitteren Geschmack. Aus der wäßrigen Lösung fällt es auf Zusatz von Natronlauge wieder milchig aus. Die wäßrige und alkoholische Lösung bläuen intensiv rotes Lackmuspapier.

Salzsaures Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\cdot\text{HCl}$. Weiße krystallinische Masse, die an der Luft zerfließt.

Platindoppelsalz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ krystallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol in schönen gelben Blättchen und schmilzt bei 177° .

0,1231 g gaben 0,0253 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	21,45	21,03

Jodwasserstoffsäures Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\cdot\text{HJ}$. Versetzt man eine Lösung des Anilopyrazols in Salzsäure mit einer konz. Jodkaliumlösung, so scheidet sich das Salz zuerst

ölig aus, erstarrt aber bald zu einer krystallinischen Masse, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wird.

0,1016 g gaben 0,0637 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	33,65	33,87

Es bildet lange Nadeln, schmilzt bei 161° und ist identisch mit dem Jodmethylat des 1-Phenyl-5-anilino-pyrazols.

Rhodanat, $C_{16}H_{15}N_3, CNSH$. Das Salz wird wie die vorhergehende Verbindung unter Anwendung von Rhodan-kalium erhalten und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,3872 g gaben 0,2856 $BaSO_4$.

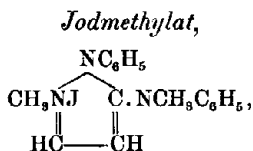
	Ber.	Gef.
S	10,40	10,12

Es krystallisiert in gelben Blättchen, die sich an der Luft rot färben und schmilzt bei 137° .

Pikrat, $C_{16}H_{15}N_3, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 104° .

0,1080 g gaben 16,1 cem Stickgas bei 18° und 758 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	17,60	17,44



Man erhitzt zur Darstellung dieser Verbindung eine alkoholische Lösung des 1-Phenylmethylanilopyrazols mit überschüssigem Jodmethyl eine Zeitlang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler, verdunstet das Jodmethyl und den Alkohol zum Teil und fällt mit Äther. Das abgeschiedene Jodmethylat wird aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0,1843 g gaben 0,1115 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	32,44	32,68

Das Jodmethylat bildet schöne farblose Krystalle und schmilzt bei 124—125°. Das entsprechende *Jodäthylat*, $C_{16}H_{15}N_3, C_2H_5J$, wird analog erhalten und schmilzt bei 146°.

0,3572 g gaben 0,2083 AgJ.

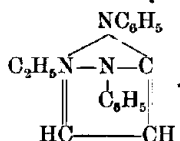
	Ber.	Gef.
J	31,32	31,51

Das aus Benzoylchlorid und dem Anilopyrazol in Benzollösung erhaltene Chlorbenzoylat ist an der Luft zerfließlich. Versetzt man die wäßrige Lösung mit Jodkalium, so erhält man das in schönen, rotgelben, quadratischen Tafeln krystallisierende *Jodbenzoylat*, $C_{16}H_{15}N_3, C_6H_5COJ$, das bei 108° schmilzt.

0,2496 g gaben 0,1215 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	26,37	26,80

1-Phenyl-2-äthyl-2,5-anilopyrazol,



Die Verbindung wird nach der allgemeinen Methode unter Anwendung des Jodäthylats des 1-Phenyl-5-chlorpyrazols ganz wie oben angegeben erhalten.

0,1878 g gaben 0,5830 CO_2 und 0,1069 H_2O .

0,1520 g „ 21,2 cem Stickgas bei 19° und 755 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	77,50	77,61
H	6,49	6,38
N	16,00	16,20

Das Phenyläthylanilopyrazol krystallisiert in schön ausgebildeten, lichtbrechenden Prismen und schmilzt bei 155°.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{17}N_3, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Rotgelbe Krystalle vom Schmelzp. 197°.

0,1675 g gaben 0,0347 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	20,81	20,71

Jodwasserstoffsäures Salz, $C_{17}H_{17}N_3, HJ$. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 149° . Identisch mit dem oben beschriebenen Jodäthylat des 1-Phenyl-5-anilinympyrazols.

0,1523 g gaben 0,0920 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	82,48	32,63

Das *Pikrat* schmilzt bei 172° (Ber. N 17,10, Gef. 16,84.)

Jodmethylat, $C_{17}H_{17}N_3, CH_3J$. Weiße Blättchen, die bei 119° schmelzen.

0,2134 g gaben 0,1354 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	31,32	31,61

Auch das 1-Phenyl-2-n-propyl-2,5-anilopyrazol, $C_{19}H_{19}N_3$, wurde nach der allgemeinen Methode unter Anwendung des Jodpropylates des 1-Phenyl-5-chlorpyrazols dargestellt. Es bildet farblose Krystalle und schmilzt bei $124,5^{\circ}$.

0,1836 g gaben 0,5257 CO_2 und 0,1164 H_2O .

0,2432 g „ 30,2 ccm Stickgas bei 15° und 768 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	77,90	78,09
H	6,90	7,09
N	15,20	14,88

Das Platindoppelsalz dieser Verbindung schmilzt bei 195° , das jodwasserstoffsäure Salz bei 165° .

indem man sie in heißem Benzol löste und diese Lösung in einem hohen engen Gefäß mit Petroläther überschichtete. Läßt man das Ganze, das Gefäß mit einem Baumwollpfropfen verschlossen, einige Zeit stehen, so krystallisiert das Pyrin in großen, meßbaren Prismen.

0,2034 g gaben 0,4924 CO₂ und 0,0990 H₂O.

0,1545 g „ 24,7 cem Stickgas bei 23° und 756 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	66,23	66,02
H	5,19	5,42
N	18,18	17,92

Das 2,5-m-Nitroanilopyrin bildet sehr schöne, dunkelrote Krystalle von granatähnlichem Aussehen, schmilzt bei 114° und ist noch wie alle Pyrine eine ziemlich starke, rotes Lackmus bläuende Base. Es löst sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin und Petroläther. Von siedendem Wasser wird es etwas aufgenommen, wobei die Lösung eine schwach rötliche Farbe annimmt, die beim Erkalten fast ganz verschwindet.

Platindoppelsalz, (C₁₇H₁₆O₂N₄.HCl)₂PtCl₄ + 3½ H₂O. Krystallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol in feinen seidenglänzenden roten Nadelchen und schmilzt bei 204° unter Aufschäumen.

0,2271 g verloren bei 110° 0,0183 H₂O.

	Ber. für 3½ H ₂ O	Gef.
H ₂ O	5,78	5,88

0,2138 des wasserfreien Salzes gaben 0,0412 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	19,02	19,27

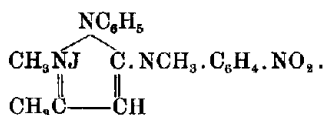
Jodwasserstoffsaurer Salz, C₁₇H₁₆O₂N₄.HJ. Die Darstellung dieses Salzes ist oben bei der Gewinnung des Nitroanilopyrins angegeben.

0,2391 g gaben 0,1274 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	28,96	28,70

Es bildet glänzende, schwach gelb gefärbte Krystalle und schmilzt bei 164°.

Jodmethylat,



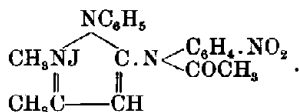
Jodmethyl vereinigt sich schon in der Kälte mit dem m-Nitroanilopyrin, doch geht die Reaktion leichter vonstatten, wenn man die alkoholische Lösung des Pyrins mit dem Jodmethyl erhitzt. Es wird mit Äther abgeschieden und aus Wasser umkrystallisiert.

0,1687 g gaben 0,0872 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	28,06	27,90

Das Jodmethylat krystallisiert in schwach gelb gefärbten, dicken Nadeln und schmilzt bei 144°.

Jodacetylal,



Versetzt man eine Lösung des m-Nitroanilopyrins in Chloroform mit der molekularen Menge von Acetylchlorid, so scheidet sich das Chloracetylal als weißer Niederschlag aus, der mit wasserfreiem Äther gewaschen wird. Da dasselbe sehr hygroskopisch war, wurde es durch Auflösen in Wasser und Zusatz von Jodkalium in das Jodacetylal übergeführt, das sich als bald erstarrendes Öl abschied und aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0,2145 g gaben 0,1045 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	26,42	26,23

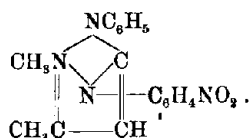
Das Jodacetylal bildet gelbe Krystalle, schmilzt bei 196° unter Aufschäumen und löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, nicht in Äther. In ähnlicher Weise läßt sich über das Chlorbenzoylal auch das Jodbenzoylal $\text{C}_{17}\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_3\text{N}_3.\text{C}_6\text{H}_5\text{COJ}$ erhalten, das ebenfalls gelbe Krystalle bildet und bei 178° schmilzt. Es ist schwer

in kaltem, leichter in siedendem Wasser, Alkohol und Eisessig löslich.

0,2436 g gaben 0,1054 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	23,37	23,27

2,5-p-Nitroanilopyrin,



Das p-Nitroanilopyrin wird schwerer als die m-Verbindung und nur mit schlechter Ausbeute erhalten. Man erhitzt zur Darstellung desselben 1 Molgew. Antipyrinchlorid mit 2 Molgew. p-Nitranilin 2 Stunden auf 145° und übergießt das erkaltete Reaktionsprodukt in einem weiten Gefäß mit kaltem Wasser. Bei häufigem Umrühren des Gemisches löst sich dann das salzsaure p-Nitroanilopyrin in einigen Stunden vollständig, während das in Wasser schwer lösliche salzsaure Salz des p-Nitranilins und störende Nebenprodukte fast völlig zurückbleiben. Die wäßrige Lösung wird zur Entfernung von suspendiertem Chlorpyrazol einigemal mit Äther ausgeschüttelt und dann mit verdünnter Natronlauge im Überschuß versetzt, wodurch die Base als dunkelrotes Öl ausfällt und durch Ausschütteln mit Benzol isoliert wird. Zur Reinigung wird die Base wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Zusatz von konz. wäßrigem Jodkalium das jodwasserstoffsäure Salz ausgefällt. Dieses, das anfangs ölig ist, aber beim Reiben leicht erstarrt, wird aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert. Aus der Lösung dieses reinen Salzes in etwa 50 prozentigem Alkohol scheidet sich das p-Nitroanilopyrin auf Zusatz von Natronlauge rein aus und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,2317 g gaben 0,5621 CO₂ und 0,1089 H₂O.

0,0833 g „ 12,7 cem Stickgas bei 12° und 759 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	66,23	66,16
H	5,19	5,22
N	18,18	17,96

Das 2,5-p-Nitroanilopyrin bildet sehr schöne tiefrothe, grünlich schillernde Krystalle, schmilzt bei 129° und ist eine starke Base. Es verhält sich gegen Lösungsmittel ganz ähnlich wie die m-Verbindung.

Platindoppelsalz, $[C_{17}H_{16}(NO_2)N_3, HCl]_2PtCl_4$. Das Salz krystallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol in wasserfreien, braunroten Krystallen, die sich bei 215° entfärben und bei 217° schmelzen.

0,1257 g gaben 0,0242 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	19,01	19,25

Jodwasserstoffsäures Salz, $C_{17}H_{16}(NO_2)N_3, HJ$. Das wie oben angegeben dargestellte Salz krystallisiert in gelben, dicken Nadeln und schmilzt bei 198° unter Aufschäumen.

0,1794 g gaben 0,0961 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	28,96	28,82

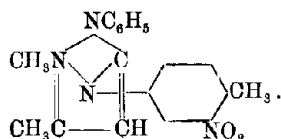
Jodmethylat, $C_{17}H_{16}(NO_2)N_3, CH_3J$. Dasselbe wird aus den Komponenten wie die m-Verbindung erhalten und wird erst bei längerem Reiben fest. Aus stark verdünntem Alkohol krystallisiert es bei langsamem Verdunsten in gut ausgebildeten derben Krystallen, die bei 194° unter Aufschäumen schmelzen.

0,1834 g gaben 0,0952 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	28,06	27,97

Es ist schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser und in Alkohol löslich.

2,5-Nitrotoluidopyrin,



Die Verbindung wird ganz entsprechend dem 2,5-p-Nitranilopyrin durch Erhitzen von 1 Mol. Antipyrinchlorid mit 2 Molgew. 3-Nitro-p-toluidin im Ölbade auf 128–130° erhalten. Sowohl die isolierte Base als auch das jodwasserstoffsaurer Salz erstarrte nicht, es wurde deshalb das gut krystallisierende Pikrat dargestellt und dies durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten. Das aus diesem Salz durch Natronlauge abgeschiedene Pyrin wurde in Ligroin gelöst, das aus dieser Lösung sich anfangs abscheidende Öl entfernt und das Filtrat der langsamen Verdunstung überlassen. Es wurde dann das Pyrin in schönen Krystallen erhalten.

0,1586 g gaben 0,3891 CO₂ und 0,0819 H₂O.

0,1123 g „ 16,3 cem Stickgas bei 12° und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	67,08	66,89
H	5,59	5,73
N	17,39	17,27

Das 2,5-Nitrotoluidopyrin bildet rote, derbe Krystalle, die sich, einmal rein, leicht umkrystallisieren lassen und bei 100° schmelzen. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie das p-Nitroanilopyrin.

Platindoppelsalz, (C₁₈H₁₈O₂N₄,HCl)₂PtCl₄+2H₂O. Gelbrote, dicke Nadeln, die bei 131° schmelzen.

0,0911 g verloren bei 105° 0,0029 H₂O.

	Ber.	Gef.
H ₂ O	3,20	3,18

0,0739 g wasserfreies Salz gaben 0,0131 Pt.

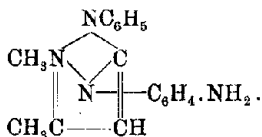
	Ber.	Gef.
Pt	17,89	17,72

Pikrat, C₁₈H₁₈O₂N₄,C₆H₂(NO₂)₃.OH. Kleine, körnige, gelbe Krystalle, die bei 145° schmelzen.

0,1101 g gaben 16,7 cem Stickgas bei 13° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	17,78	17,92
		5*

2,5-m-Amidoanilopyrin (2,5-m-Phenylendiaminopyrin),



Die Reduktion des m-Nitroanilopyrins wird in salzsaurer Lösung mit Zinn bewirkt, die Base durch Zusatz von Natronlauge im Überschuß in Freiheit gesetzt und durch Ausschütteln mit Benzol isoliert. Sie hinterbleibt beim Abdestillieren des Benzols von der mit Kaliumcarbonat getrockneten Lösung als ein dicker, anfangs hellgelber Sirup, der aus Ligroin fest erhalten werden kann. Die Verbindung zerfließt jedoch sehr leicht wieder, indem sie eine tiefdunkle Färbung annimmt. Sie ist sicher kein analysenreines m-Amidoanilopyrin, enthält aber diese Base, wie aus der Analyse des unten beschriebenen salzsauren Salzes, des Platindoppelsalzes und daraus hervorgeht, daß durch Essigsäureanhydrid die reine Acetylverbindung vom Schmelzp. 212° erhalten wird.

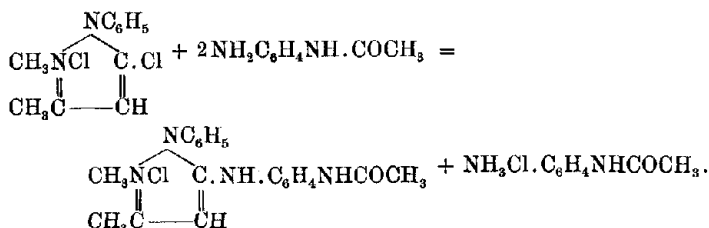
Bei weitem besser und ganz rein erhält man das m-Aminoanilopyrin nach der zweiten, in der Einleitung angegebenen Methode durch Kondensation von Monoacetylphenylendiamin mit Antipyrinchlorid und Abspaltung des Acetylrestes von dem so erhaltenen Monoacetylaminopyrin.

Das Monoacetylphenylendiamin wurde nach den Angaben von Wallach und Schulze¹⁾ dargestellt, indem durch zweistündiges Erhitzen von 1 Molgew. Phenylendiamin und 2 Molgew. Eisessig zuerst die Diacetylverbindung hergestellt und diese durch Zerreiben mit genau 1 Molgew. Salzsäure (vom spez. Gew. 1,2) unter Abspaltung des einen Acetylrestes in das salzsaure Salz des Monoacetylphenylendiamins übergeführt wurde. Aus diesem wurde das freie Acetylphenylendiamin durch Zusatz der entsprechenden Menge von Kaliumbicarbonat

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 15, 3020 (1882).

zu der wäßrigen Lösung des Salzes und Ausschütteln mit Äther gewonnen.

Zur Darstellung des Acetylaminooanilopyrins wurde nun ein inniges Gemisch von 15 g Monoacetylphenyldiamin (2 Molgew.) und 12 g Antipyrinchlorid (1 Molgew.) etwa ein halbe Stunde lang im Ölbad auf 125–130° erhitzt. Bei 80° begann die Masse zu schmelzen, wurde bei etwa 125° dünnflüssig und gegen Ende der Reaktion wieder zähflüssig. Hierbei bildet das zweite Molekül Acetylphenyldiamin mit der freigewordenen Salzsäure salzsaures Salz, das nicht mehr auf das Antipyrinchlorid einwirkt:



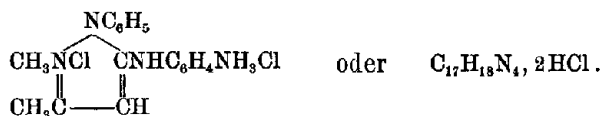
Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge scheidet sich die Acetylverbindung als farblose, weiche, plastische Masse aus, die, durch Auskneten mit Wasser von der Mutterlauge befreit, nach kurzer Zeit unter Wasser fest wird und beim Zerdrücken mit dem Glasstabe zu einem krystallinen Pulver zerfällt. Man erhält sie durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht völlig rein. Durch etwa halbstündiges Kochen dieser Acetylverbindung mit konz. Salzsäure wird der Acetylrest unter Bildung des Chlorhydrats der Base abgespalten. Diese wurde aus der mit etwas Wasser verdünnten Lösung des salzsauren Salzes durch überschüssige Natronlauge als harzige Masse gefällt, welche mit Wasser ausgewaschen und in Äther gelöst wurde. Die mit Kaliumcarbonat getrocknete Lösung hinterließ die Base beim Verdunsten als gelbes Harz, das durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin die reine Aminoverbindung ergab.

0,1622 g gaben 27,5 cem Stickgas bei 14° und 764 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	20,18	20,06

Das 2,5-m-Aminoanilopyrin bildet kleine zu Drusen vereinigte Nadeln und schmilzt unscharf bei 45–50°. Die sich leicht verändernde Base löst sich sehr leicht in Alkohol, weniger leicht und langsamer in Wasser. Beide Lösungen reagieren stark alkalisch. In Äther und Benzol ist sie leicht löslich, schwerer in Ligroin. Sie verbindet sich mit 2 Äquivalenten einer Säure.

Salzsaures Salz,



Dasselbe wurde sowohl aus der durch Reduktion der Nitroverbindung (I) als auch aus der aus dem Acetyl-aminoanilopyrin abgespaltenen Base (II) dargestellt. Man erhält es in beiden Fällen durch Eindampfen der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure, Eindampfen zur Trockne und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol unter Zusatz von Äther. Nur muß die salzsaure Lösung der durch Reduktion der Nitroverbindung erhaltenen Base noch mit Tierkohle gekocht werden, da sie weniger rein ist.

I. 0,2020 g gaben 0,1636 AgCl.

II. 0,1502 g „ 0,1209 AgCl.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Cl	20,18	19,85	19,94

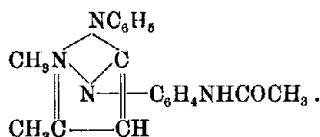
Das Salz bildet farblose Nadelchen, die sich gegen 260° zersetzen, ohne deutlich zu schmelzen. Die wäßrige Lösung reagiert sauer.

Das *Platindoppelsalz*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4, 2\text{HCl}, \text{PtCl}_4$ (aus der durch Reduktion der Nitroverbindung erhaltenen Base dargestellt), krystallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol in braunroten Prismen, die sich bei 227° entfärben und bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen verkohlen.

0,1830 g gaben 0,0514 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	28,34	28,09

2,5-m-Acetyl-aminoanilopyrin,



Die Darstellung dieser Verbindung aus m-Acetylphenylendiamin ist schon oben angegeben. Aus der freien Base wird sie erhalten, indem man eine Lösung der Base in sehr verdünntem Alkohol mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid und dann mit Natronlauge versetzt. Unter lebhafter Erwärmung scheidet sich dann die Acetylverbindung als rasch erstarrendes Öl ab und wird aus Alkohol umkrystallisiert.

I. 0,1582 g gaben 0,4106 CO₂ und 0,0886 H₂O.

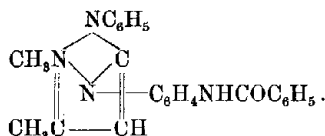
0,1552 g „ 23,4 ccm Stickgas bei 12° u. 758 mm Druck.

II. 0,1051 g „ 15,7 ccm „ „ 15° „ 754 mm „ .

	Ber.	Gef.	
		I	II
C	71,17	70,78	—
H	6,28	6,59	—
N	17,53	17,85	17,36

Die Analyse I war mit Substanz aus Acetylphenylendiamin dargestellt ausgeführt, Analyse II mit Substanz, die aus der durch Reduktion der Nitroverbindung erhaltenen Base gewonnen war.

Das Acetyl-aminoanilopyrin bildet große wasserhelle Krystalle, schmilzt bei 212° und verhält sich noch ganz wie die Base selbst. Sie bläut rotes Lackmuspapier, löst sich in verdünnter Salzsäure und fällt auf Zusatz von Natronlauge wieder aus. Mit Ausnahme von Wasser wird sie von den meisten Lösungsmitteln leicht aufgenommen.

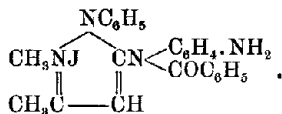
2,5-Benzoylaminoanilopyrin,

Während bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Lösung des Aminoanilopyrins in Benzol das unten beschriebene Chlorbenzoylat entsteht, liefert die Verbindung beim Erwärmen mit Benzoesäureanhydrid leicht die obige Benzoylverbindung. Zur Ausführung der Reaktion erhitzt man das Gemisch der gepulverten Komponenten kurze Zeit im Ölbad auf 130°, entfernt nach dem Erkalten das überschüssige Benzoesäureanhydrid durch Kochen mit Wasser, versetzt mit überschüssiger Natronlauge und filtriert das ungelöste Benzoylaminoanilopyrin ab, nachdem man etwa ausgeschiedenes Natriumbenzoat durch Wasser in Lösung gebracht hat. Die Verbindung wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten.

0,1453 g gaben 17,4 cem Stickgas bei 12° und 785 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,69	14,84

Das Benzoylaminoanilopyrin bildet farblose Prismen, schmilzt bei 172° und ist leicht löslich in Alkohol und verdünnten Säuren, schwer löslich in Wasser und in Äther. Die alkoholische Lösung reagiert stark alkalisch.

Jodbenzoylat des Aminoanilopyrins,

Versetzt man eine Lösung des Aminoanilopyrins in Benzol tropfenweise mit der molekularen Menge von Benzoylchlorid, so scheidet sich das Chlorbenzoylat als schwammige weiße Masse aus, die durch Auswaschen mit wasserfreiem Äther gereinigt wird. Da die so als weißes

Pulver erhaltene Verbindung sehr hygroskopisch war, wurde sie durch Zusatz von Jodkalium zu der wäßrigen Lösung in das Jodbenzoylat übergeführt, das sich ölig abschied und erst beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung in einem hohen engen Gefäß in Krystallen erhalten wurde.

0,1762 g gaben 0,0818 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	24,75	24,97

Die Verbindung bildet gut ausgebildete Krystalle, schmilzt bei 218° und ist schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser und in Alkohol. Sie hat noch basische Eigenschaften und löst sich daher auch leicht unter Salzbildung in Säuren.

Salzsaures Salz, $C_{24}H_{21}ON_3J \cdot NH_2 \cdot HCl$. Das Salz krystallisiert beim Verdunsten einer salzsauren Lösung des Jodbenzoylates in schönen Prismen, die bei 222° schmelzen und in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

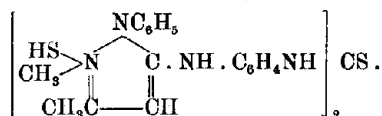
0,1756 g gaben 0,1213 g Chlor- + Jodsilber.

	Ber.	Gef.
J + Cl	29,67	29,54

Harnstoff und Thioharnstoffderivate des m-Aminoanilopyrins.

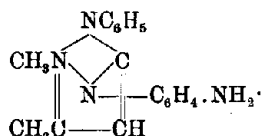
Als primäres Amin verbindet sich das Aminoanilopyrin mit Phenylsenföl und Phenylisocyanat zu unsymmetrischem Thioharnstoff bzw. Harnstoffderivaten. Dieselben scheiden sich aus einer alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz der angegebenen Körper als bald krystallinisch erstarrende Öle aus, waren aber nicht analysenrein zu erhalten, da sie sich beim Umkrystallisieren zersetzten. Etwas beständiger war das Einwirkungsprodukt von Schwefelkohlenstoff auf Aminoanilopyrin. Die Reaktion vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in alkoholischer Lösung und wird durch kurzes Erwärmen am Rückflußkühler zu Ende geführt. Meist scheidet sich die Verbindung zuerst ölig aus, wird aber bei dem Reiben mit dem Glasstabe fest und krystallinisch. Zur Reinigung kocht man das schwer lösliche Pulver mit Alkohol aus

und wäscht mit Alkohol und Äther nach. Die Analysen stimmten nicht auf den symmetrischen Thioharnstoff, der nur 5,35 Proz. Schwefel verlangt, während 13,66 bis 14,23 Proz. Schwefel gefunden wurden. Am nächsten würden diese Zahlen einem Sulfhydrat des Thioharnstoffes



kommen, das 14,42 Proz. Schwefel verlangt. Die Verbindung bildet ein schwefelgelbes Pulver, das sich beim Erhitzen gegen 143—144° unter Blasenbildung zersetzt. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren tritt deutlich der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf.

2,5-p-Aminoanilopyrin,



Auch das p-Nitroanilopyrin läßt sich durch Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung zu dem entsprechenden Amin reduzieren, das ebenso wie die m-Verbindung isoliert wird und leichter wie diese aus Ligroin krystallisiert. Die p-Verbindung bildet gelbe Nadeln und schmilzt bei 112°. Bequemer wird sie aber über die Acetylverbindung durch Kondensation von p-Acetylphenylendiamin mit Antipyrinchlorid erhalten. Die erstgenannte Verbindung wurde durch Reduktion von p-Nitroacetanilid mit Eisen und wenig Essigsäure nach den Angaben von Nietzki¹⁾ erhalten. Die Kondensation mit Antipyrinchlorid wird genau wie bei der m-Verbindung angegeben ausgeführt, die erhaltene gelbe Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen, das Acetylaminoanilopyrin mit Natronlange ausgefällt und die bald krystallinisch werdende Base aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

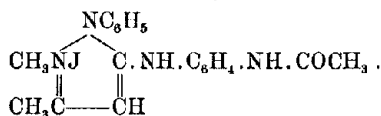
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 17, 343 (1884).

0,1654 g gaben 0,4300 CO₂ und 0,0970 H₂O.

0,1498 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 13° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	71,17	70,90
H	6,29	6,15
N	17,53	17,91

Die Acetylverbindung ist als Pyrin noch eine starke Base und bildet leicht Salze. Von diesen ist besonders ausgezeichnet das *jodwasserstoffsäure Salz*,



Es wird durch Auflösen der Acetylverbindung in erwärmter, farbloser Jodwasserstoffsäure und Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhalten.

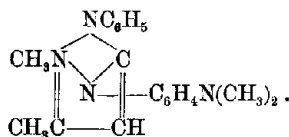
0,1278 g gaben 0,0661 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	28,30	27,95

Das Salz bildet lange, farblose Nadeln, schmilzt bei 151° und ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

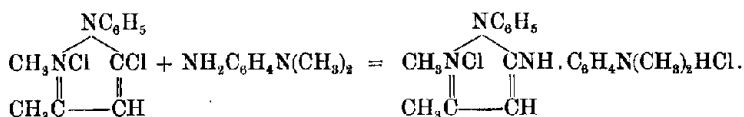
2,5-p-Dimethylaminoanilopyrin,

(2,5-p-Dimethylphenylendiaminopyrin),



Das zur Darstellung dieser Verbindung nötige p-Dimethylphenylendiamin wurde durch Reduktion von Nitrosodimethylanilin mit Zinnchlorür und Salzsäure dargestellt und durch Destillation unter vermindertem Druck ganz rein erhalten. Die flüssige Base wirkt bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung auf das Antipyrinchlorid ein, doch ist es zur vollständigen Umsetzung zweckmäßig, das Gemisch gleicher Molekulargewichte der beiden Komponenten etwa 1/2 Stunde lang

im Ölbad auf 125° zu erhitzen. Die zähflüssige, gelbbraune Schmelze wurde in Wasser gelöst, die Base mit verdünnter Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Sie krystallisiert bereits beim Verdunsten der ätherischen Lösung und wird durch Umkrystallisieren aus Ligroin ganz rein erhalten. Bei der Reaktion setzt sich nicht wie beim Anilin die Hälfte der Base, sondern die ganze Menge derselben mit dem Antipyrinchlorid um, indem die frei werdende Salzsäure zu dem Dimethylaminrest hinzutritt:

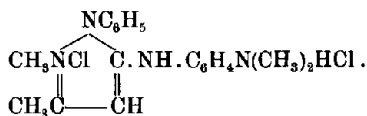


0,1647 g gaben 0,4488 CO₂ und 0,1096 H₂O.

0,1650 g „ 26,7 ccm Stickgas bei 21° und 766,5 ccm Druck.

	Ber.	Gef.
C	74,42	74,32
H	7,25	7,47
N	18,33	18,58

Das p-Dimethylaminoanilopyrin zeichnet sich durch ein großes Krystallisationsvermögen aus. Aus Äther krystallisiert es in vierseitigen, durchsichtigen Tafeln von grünlicher Farbe, aus Ligroin in derben gelbgrünen Prismen. Es schmilzt bei 120° und löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und verdünnten Mineralsäuren, schwer in Äther und Ligroin, sehr schwer in Wasser. Die Verbindung ist eine starke Base, zieht an der Luft Kohlensäure an und bildet zwei Reihen von Salzen, indem entweder 1 Äqu. Säure zu dem Dimethylaminrest hinzutritt, oder auch 1 Äqu. Säure, wie bei den Pyrimiden gewöhnlich, die 2,5-Bindung sprengt. Die Lösungen der ersten Reihe von Salzen haben noch eine schwach alkalische, die der zweiten Reihe eine schwach saure Reaktion. Die letzteren Salze sind farblos und wasserfrei, die mit 1 Äqu. Säure schwach grün gefärbt und enthalten 1 Mol. H₂O.

Dichlorhydrat,

Zur Darstellung dieses Salzes wird eine Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert.

0,1373 g gaben 0,1020 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	18,69	18,37

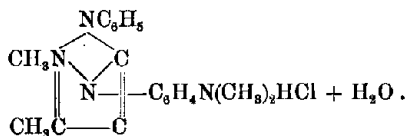
Das Salz bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 224° und löst sich leicht in Wasser mit schwach saurer Reaktion.

Das entsprechend zusammengesetzte *Dijodhydrat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4, 2\text{HJ}$ wird ganz analog erhalten.

0,1527 g gaben 0,1266 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	45,13	44,80

Es bildet große sechsseitige Tafeln und schmilzt bei 208°.

Monochlorhydrat,

Dieses Salz wird neben kleinen Mengen des Dichlorhydrates beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Lösung der Base in wasserfreiem Benzol erhalten. Die ausgeschiedene krystallinische, grünlich gefärbte Masse wurde mit Benzol gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, dann in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Hierbei krystallisierte das gleichzeitig gebildete Dichlorhydrat in farblosen Nadelchen aus. Das

Filtrat wurde mit überschüssigem gewöhnlichem wasserhaltigem Äther versetzt, worauf sich nach einiger Zeit das Monochlorhydrat krystallinisch abschied. Es enthält 1 Mol. H_2O .

0,1751 g verloren bei 105° 0,0092 H_2O .

	Ber.	Gef.
H_2O	4,99	5,25

0,1639 g des wasserfreien Salzes gaben 0,0701 AgCl .

	Ber.	Gef.
Cl	10,34	10,57

Das Salz bildet derbe, grünlich gefärbte Krystalle und schmilzt bei 116° . Sie zerfließen an feuchter Luft und lösen sich leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion. Es ist wasserfrei, farblos und löst sich in Wasser wieder mit grünlicher Farbe.

Das entsprechende *Monojodhydrat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4, \text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$, wird erhalten, indem man die Base in heißem Wasser unter tropfenweisem Zusatz von verdünnter Jodwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaktion löst, oder durch Zusatz von verdünnter Sodalösung zur wäßrigen Lösung des Dijodhydrates bis zur schwach alkalischen Reaktion, wobei sich das schwer lösliche Monojodhydrat meist ölig abscheidet, aber bald erstarrt. Es wird zur Reinigung aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle und wenig schwefliger Säure umkrystallisiert.

0,1797 g verloren bei 105° 0,0075 H_2O .

	Ber.	Gef.
H_2O	3,98	4,35

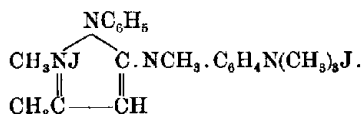
0,1722 g, wasserfrei, gaben 0,0938 AgJ .

	Ber.	Gef.
J	29,21	29,43

Das Salz bildet derbe, grünlich gefärbte Krystalle und schmilzt bei $72\text{--}73^\circ$. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, wobei die Krystalle zunächst ölig zusammenschmelzen. Die wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch. Aus dieser Reaktion der Salze mit

1 Mol. Halogenwasserstoff ist zu schließen, daß sich die Säure mit dem Dimethylaminrest verbunden hat.

Dijodmethylat,



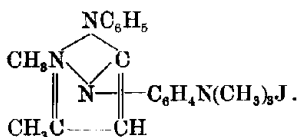
Jodmethyl wird von dem Dimethylaminoanilopyrin unter lebhafter Wärmeentwicklung addiert. Erhitzt man die Base mit einem Überschuß des Jodmethyls in methylalkoholischer Lösung kurze Zeit am Rückflußkühler, so erhält man nach dem Verdunsten des Alkohols das Dijodmethylat, das aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert wird.

0,1751 g gaben 0,1382 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	42,99	42,65

Das Dijodmethylat bildet kleine farblose Nadelchen, schmilzt bei 205° und ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Äther.

Monojodmethylat,



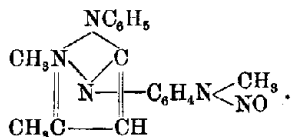
Wenn man wie oben angegeben verfährt, aber auf 1 Molgew. der Base genau 1 Mol. Jodmethyl anwendet, so erhält man im wesentlichen das Monojodmethylat. Von beigemengtem Dijodmethylat und unveränderter Base wird die Verbindung durch öfteres Lösen in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Äther getrennt.

0,1288 g gaben 0,0691 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	28,30	28,98

Das Monojodmethylat bildet ein lockeres, krystallinisches Pulver, schmilzt bei 153° und löst sich im Unterschied von dem Dijodmethylat sehr leicht in Alkohol mit stark alkalischer Reaktion. Es bildet mit Säuren noch Salze.

Nitrosamin des p-Methylaminoanilopyrins,



Wurster und Schobig¹⁾ haben gezeigt, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethyl-p-phenylendiamin eine Methylgruppe durch den Nitroso-rest ersetzt wird, indem das Nitrosamin des Trimethyl-phenylendiamins entsteht. Dementsprechend bildet sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dimethylaminoanilopyrin das Nitrosamin der Monomethylverbindung. Die Methylgruppe wird dabei zu Form-aldehyd oxydiert, indem im ganzen 3 Mol. NO.OH auf 1 Mol. des Pyrins einwirken. Der Aldehyd konnte durch seinen Geruch und seine Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure und mit ammoniakalischer Silberlösung nachgewiesen werden.

Zur Darstellung des Nitrosamins wurden 10 g des Dimethylaminoanilopyrins in 12 g Eisessig gelöst, das Ganze mit Wasser verdünnt und dann allmählich eine Lösung von 6,8 g Natriumnitrit (= 3 Molgew.) allmählich in kleinen Portionen bei Zimmertemperatur eingetragen. Schon nach einigen Augenblicken färbte sich die Lösung tief rot und es trat lebhafte Stickoxydentwicklung ein. Nach beendeter Reaktion wurde das Nitrosamin mit Natronlauge ausgefällt, mit Äther verrieben, wobei der anfangs flockige Körper krystallinisch wird, und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1308 (1879).

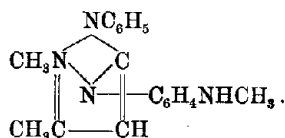
0,1905 g gaben 0,4701 CO₂ und 0,1069 H₂O.

0,1150 g „ 22,4 ccm Stickgas bei 23° und 762,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	67,21	67,30
H	5,98	6,29
N	21,84	22,04

Das Nitrosamin krystallisiert aus Alkohol in orangefarbenen Blättchen, aus Benzol in derben Prismen, schmilzt bei 169° und ist leicht löslich in Säuren, schwer in Alkohol, Äther, Ligroin. Die alkoholische Lösung reagiert stark alkalisch. In festem Zustande, sowie in neutraler Lösung ist es sehr beständig; in konz. Salzsäure löst es sich mit tief roter Farbe und zersetzt sich unter Entwicklung roter Dämpfe von Nitrosylchlorid. Es gibt die Liebermannsche Reaktion.

2,5-Monomethylaminoanilopyrin,



Starke Reduktionsmittel führen das Nitrosamin in normaler Weise in die sekundäre Base, das Monomethylaminoanilopyrin, über. Zu ihrer Darstellung wurde eine Lösung des Nitrosamins in verdünnter Salzsäure in eine kalte Auflösung von etwas mehr als der berechneten Menge von Zinnchlorür in starker Salzsäure eingetragen wobei schnelle Entfärbung eintritt. Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wurde in Wasser gelöst und mit überschüssiger konz. Natronlauge versetzt, bis das ausgeschiedene Zinnhydroxyd wieder in Lösung gegangen war. Die in gelben Flocken ausgefällte Base wurde mit Äther ausgeschüttelt und aus Ligroin umkrystallisiert.

0,1249 g gaben 0,3380 CO₂ und 0,0811 H₂O.

0,1425 g „ 22,6 ccm Stickgas bei 14° und 770 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	73,88	73,81
H	6,91	7,29
N	19,21	18,90

die Base zuweilen direkt krystallinisch aus. Bei dieser Behandlungsweise bleibt das unverändert gebliebene Phenylendiamin im Filtrat gelöst.

Der getrocknete Niederschlag wurde zwei- bis dreimal mit Äther ausgekocht, wobei ein gelbbraunes Harz in Lösung ging, und dann mehrfach mit heißem Toluol ausgezogen, wodurch das Phenylendiiminopyrin aufgenommen wird. Das beim Erkalten ausgeschiedene Pyrin wird nochmals aus heißem Toluol umkrystallisiert. Da sich bei der beschriebenen Reaktion ziemlich viel harzige Nebenprodukte bilden, ist die Ausbeute nicht erheblich.

0,1576 g gaben 0,4359 CO₂ und 0,0905 H₂O.

0,1344 g „ 21,1 cem Stickgas bei 13° und 761 mm Druck.

	Ber.	Gef.
C	75,00	75,43
H	6,25	6,44
N	18,75	18,58

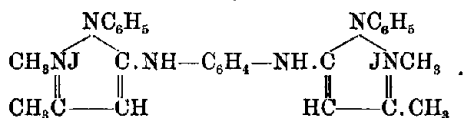
Das m-Phenylendiiminopyrin bildet kleine, gelblich-weiße Kryställchen, schmilzt bei 204° und löst sich ziemlich leicht in heißem Benzol, Toluol, Chloroform, schwerer in heißem Alkohol, nicht in Wasser oder in Äther. Auch in verdünnten Säuren löst sich die Verbindung leicht. Die alkoholische Lösung derselben bläut rotes Lackmuspapier stark.

Platindoppelsalz, C₂₃H₂₈N₆, 2HCl, PtCl₄. Das Salz scheidet sich aus einer alkoholisch-salzsäuren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure in mikrokrySTALLINISCHEN Krusten aus und war in allen angewandten Lösungsmitteln unlöslich.

0,1419 g gaben beim Glühen 0,0320 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	22,73	22,62

Das Doppelsalz ist ein gelbrotes, feinkrystallinisches Pulver und zersetzt sich gegen 300° ohne zu schmelzen.

Jodwasserstoffsaurer Salz,

Dasselbe wurde durch Kochen der Base mit Wasser und einer genügenden Menge Jodwasserstoffsäure erhalten und krystallisiert beim Erkalten der mit Tierkohle entfärbten Lösung leicht aus. Es enthält 4 Mol H_2O .

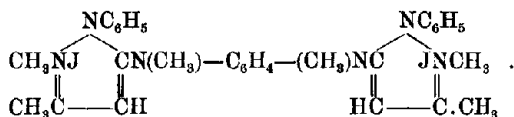
0,2142 g verloren bei 105° 0,0189 H_2O .

	Ber.	Gef.
H_2O	9,28	8,82

0,1750 g des wasserfreien Salzes gaben 0,1158 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	36,02	35,74

Das Salz bildet schöne farblose Blättchen, schmilzt bei 203° und löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser.

Jodmethylat,

Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung der Base mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflußkühler werden leicht 2 Mol. Jodmethyl unter Lösung der 2,5-Bindung an die beiden Pyrinkerne angelagert. Die beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibende zähölige Masse wurde erst nach mehrfach wiederholtem Fällen der absolut alkoholischen Lösung mit wasserfreiem Äther fest und krystallinisch.

0,1738 g gaben 0,1106 AgJ.

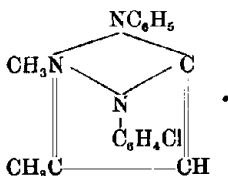
	Ber.	Gef.
J	34,70	34,38

Das Jodmethylat bildet farblose Kryställchen, schmilzt bei 154° und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. Über die isomeren 1- und 2,5-Chlor- und Brom-derivate des Anilopyrins.

Bearbeitet von *Wilhelm Thomas*¹⁾ und *Fritz Isert*.²⁾

2,5-p-Chloranilopyrin,



Dieses Chloranilopyrin wird ganz ähnlich wie das Anilopyrin selbst durch dreistündiges Erhitzen von 2 Molgew. p-Chloranilin mit 1 Molgew. Antipyrinchlorid auf dem Wasserbade erhalten. Das Reaktionsprodukt löst man in verdünnter Salzsäure, entfernt durch Ausschütteln mit Äther Verunreinigungen und fällt durch Natronlauge das Pyrin und Chloranilin. Nachdem letzteres durch Destillation mit Wasserdampf entfernt ist, wird das noch im Kolben befindliche ölige Pyrin durch Abkühlen und Reiben zum Erstarren gebracht, mit Äther gewaschen und aus Ligroin umkrystallisiert.

Noch glatter erhält man das Pyrin unter Anwendung des Jodmethyldes des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols, das man leicht aus dem Antipyrinchlorid durch Zusatz von Jodkalium zu einer konz. wäßrigen Lösung desselben erhält, indem es sich hierbei sofort als krystallinisches weißes Pulver ausscheidet. Man erhitzt 1 Molgew. dieses Jodmethyldes 3 Stunden mit 2 Molgew. p-Chloranilin auf dem Wasserbade und zieht den Rückstand nach dem Erkalten mit etwa 200 ccm Wasser aus, wodurch nur das salzsaure p-Chloranilin in Lösung geht, während das jodwasserstoffsaurer Salz des p-Chloranilopyrins zurückbleibt. Letzteres wird in heißem Wasser gelöst, das

¹⁾ Über 2,5-Halogenanilopyrine. Inaug.-Diss. Rostock 1905.

²⁾ Über das 1-p-Brom- und 1-p-Chloranilopyrin. Inaug.-Diss. Rostock 1905.

Pyrin mit Natronlauge gefällt und wie oben angegeben behandelt.

0,1495 g gaben 0,3768 CO₂ und 0,0771 H₂O.
 0,1232 g „ 15,05 ccm Stickgas bei 21° und 770 mm Druck.
 0,1295 g „ 0,0606 AgCl.

	Ber.	Gef.
C	68,57	68,74
H	5,38	5,78
N	14,12	14,10
Cl	11,93	11,55

Das 2,5-p-Chloranilopyrin bildet schwach gelbgefärbte, wohl ausgebildete Prismen, schmilzt bei 78° und löst sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, schwer in Ligroin, nicht in Wasser. Es ist eine starke Base und bildet mit den Mineralsäuren in Wasser leicht lösliche Salze.

Salzsaures Salz, C₁₇H₁₆N₃Cl, HCl. Wird nur im festen Zustand durch Einleiten von trockner Salzsäure in eine ätherische Lösung der Base erhalten und ist ein weißes, sehr hygroskopisches Pulver.

0,1365 g gaben in wäßriger Lösung 0,0611 AgCl.

	Ber. für 1 At. Cl	Gef.
Cl	10,52	11,06

Platindoppelsalz, (C₁₇H₁₇N₃Cl₂)₂PtCl₄ + 6H₂O. Krystallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol in schönen dunkelroten Prismen, die unter Aufschäumen bei 89° im Krystallwasser schmelzen.

0,5609 g verloren bei 104° 0,0517 H₂O.

	Ber.	Gef.
H ₂ O	9,70	9,39

0,5092 g des wasserfreien Salzes gaben 0,0994 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	19,40	19,52

Jodwasserstoffsäures Salz, C₁₇H₁₆N₃Cl, HJ. Dasselbe fällt aus der salzsauren Lösung des Pyrins auf Zusatz von wäßrigem Jodkalium ölig aus, erstarrt aber bald und wird aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es bildet große farblose Krystalle und schmilzt bei 180°.

0,3298 g gaben 0,1805 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	29,87	29,56

Pikrat, $C_{17}H_{16}N_3Cl, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Krystallisiert aus der alkoholischen Lösung gleicher Molekulargewichte der Komponenten in citronengelben Nadeln und schmilzt bei 147° .

0,1220 g gaben 17,3 cem Stickgas bei 21° und 770 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	15,95	16,35

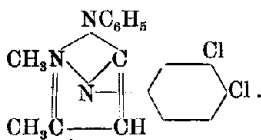
Jodmethylat, $C_{17}H_{16}N_3Cl, CH_3J$. Durch Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung erhalten, bildet dasselbe weiße Krystalle, die bei 192° schmelzen und in kaltem Wasser schwer, in heißem und in Alkohol leicht löslich sind.

0,2070 g gaben 0,1110 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	28,90	28,98

Das analog hergestellte Jodäthylat schmilzt bei 172° , das Jodbenzoylat (aus dem Chlorbenzoylat mit Jodkalium erhalten) bei 183° . Beide wurden analysiert.

2,5-as-o-Dichloranilopyrin¹⁾,



Von den Dichloranilinen wirken diejenigen, welche ein oder beide Chloratome neben der Aminogruppe enthalten (1,2,3-; 1,2,4-; 1,2,5- und 1,2,6-Dichloranilin), nicht auf das Antipyrinchlorid ein, wohl aber das as-o- (oder 1,3,4-) Dichloranilin, bei dem die beiden Chloratome unter sich in o-Stellung stehen, aber nicht zu der NH_2 -Gruppe. Auch das 1,3,5-Dichloranilin reagiert mit dem Antipyrinchlorid.

¹⁾ Untersucht von H. Wurl.

Das 1,3,4-Dichloranilopyrin wird ganz entsprechend dem p-Chloranilopyrin durch Erhitzen von 1 Molgew. Antipyrinchlorid mit 2 Molgew. Dichloranilin erhalten und isoliert. Es ist ein dickes gelbes Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden kann und nicht unzersetzt siedet. Es reagiert stark alkalisch und bildet mit Säuren leicht Salze.

Pikrat, $C_{17}H_{15}N_3Cl_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Krystallisiert aus Alkohol in gelben Prismen, schmilzt bei 152° und ist leicht löslich in Alkohol, etwas in siedendem Wasser und in Benzol, nicht löslich in kaltem Wasser und in Äther.

0,1214 g gaben 0,2182 CO_2 und 0,0361 H_2O .

0,1541 g „ 19,5 ccm Stickgas bei 19° und 769 mm Druck.

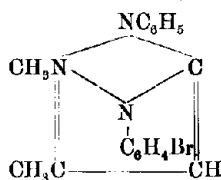
	Ber.	Gef.
C	49,19	49,01
H	3,20	3,30
N	14,97	14,68

Jodmethylat. Weiße Nadeln, die bei 191° schmelzen und leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich sind.

0,1980 g gaben 0,0972 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	26,64	26,45

2,5-Bromanilopyrine,



Es wurde die p- und die m-Verbindung dargestellt, während sich die o-Verbindung nicht erhalten ließ, da o-Bromanilin auf Antipyrinchlorid nicht einwirkt. Die Pyrine wurden ganz analog der Chlorverbindung gewonnen, nur muß bei der m-Verbindung auf $125-130^\circ$ erhitzt werden.

Das p-Bromanilopyrin bildet gut ausgebildete, derbe Krystalle, schmilzt bei 81° und löst sich leicht in Äther

und Alkohol, etwas schwerer in Ligroin, nicht in Wasser. Die alkoholische Lösung reagiert stark alkalisch.

0,2499 g gaben 0,5446 CO₂ und 0,1082 H₂O.
 0,2176 g „ 23,6 cem Stickgas bei 21° und 768 mm Druck.
 0,1993 g „ 0,1124 AgBr.

	Ber.	Gef.
C	59,65	59,43
H	4,68	4,85
N	12,28	12,48
Br	23,39	23,58

Die m-Verbindung bildet ein hellgelbes, auch nach längerer Zeit nicht erstarrendes Öl, das in seinen Derivaten analysiert wurde. Es ist ebenfalls eine starke Base und bläut rotes Lackmuspapier in alkoholischer Lösung intensiv.

Platindoppelsalze, (C₁₇H₁₆N₃Br, HCl)₂PtCl₄. Beide Salze krystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol in gelbroten Prismen. Die p-Verbindung enthält 5 Mol. H₂O und schmilzt bei 115°, die m-Verbindung ist wasserfrei und schmilzt bei 211°.

0,2125 g der p-Verbindung verloren bei 104° 0,0168 H₂O.

	Ber.	Gef.
H ₂ O	7,61	7,91
0,2120 g der p-Verbindung gaben	0,0371 Pt.	
0,2079 g „ m- „ „	0,0370 Pt.	
	Ber.	Gef.
		p-Verb. m-Verb.
Pt	17,80	17,50 17,79

Jodwasserstoffsäure Salze, C₁₇H₁₆N₃Br, HJ. Die Salze werden in bekannter Weise durch Zusatz von Jodkalium zu der salzsäuren Lösung der Basen dargestellt und aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0,2428 g der p-Verbindung gaben	0,1229 AgJ.	
0,2187 g „ m- „ „	0,1080 AgJ.	
	Ber.	Gef.
		p-Verb. m-Verb.
J	27,02	27,35 26,61

Beide Salze krystallisieren gut in weißen Nadeln

und haben sehr nahe gleiche Schmelzpunkte, indem die p-Verbindung bei 206°, die m-Verbindung bei 205° schmilzt.

Pikrate, $C_{17}H_{16}N_3Br, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Nadeln, Schmelzpunkt der p-Verbindung 159°, der der m-Verbindung 190°.

0,1424 g der p-Verbindung gaben 18,80 cem Stickgas bei 23° und 758 mm Druck.

0,1448 g der m-Verbindung gaben 18,30 cem Stickgas bei 20° und 766 mm Druck.

	Ber.	Gef.	
		p-Verb.	m-Verb.
N	14,71	14,83	14,61

Jodmethylate, $C_{17}H_{16}N_3Br, CH_3J$. Die p-Verbindung krystallisiert aus Alkohol auf Zusatz von Äther oder aus heißem Wasser in derben weißen Prismen und schmilzt bei 193°; die m-Verbindung scheidet sich dagegen aus Alkohol-Äther ölig aus und wird aus heißem Benzol umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 133°.

0,1724 g der p-Verbindung gaben 0,0833 AgJ.

0,1640 g „ m- „ „ 0,0786 AgJ.

	Ber.	Gef.	
		p-Verb.	m-Verb.
J	26,24	26,10	25,79

Auch mit *Jodäthyl* vereinigen sich beide Basen zu leicht und gut krystallisierenden Verbindungen. Das Jodäthylat der p-Verbindung schmilzt bei 176°, das der m-Verbindung bei 118°.

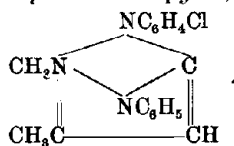
0,1600 g gaben 0,0750 AgJ.

0,1550 g „ 0,0722 AgJ.

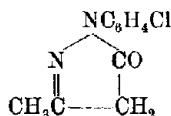
	Ber.	Gef.	
		p-Verb.	m-Verb.
J	25,30	25,31	25,09

Auch die entsprechenden Jodbenzoylate wurden dargestellt und analysiert.

1-p-Chloranilopyrin,



Zur Darstellung dieses Pyrins mußte zunächst das noch nicht bekannte p-Chlorphenyl-3-methyl-5-pyrazolon



gewonnen werden. Dasselbe wurde leicht durch Erhitzen gleicher Molekulargewichte von p-Chlorphenylhydrazin¹⁾ und Acetessigester in einer Lösung von 50 prozentiger Essigsäure auf 100° erhalten. Beim Erkalten schied sich das Pyrazolon als Krystallmasse aus, die mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0,1594 g gaben 12 cem Stickgas bei 17° und 765 mm Druck.
 0,1370 g „ 0,0946 AgCl.

	Ber.	Gef.
N	13,43	13,19
Cl	17,02	17,08

Das p-Chlorphenylmethylpyrazolon bildet eine weiße, voluminöse Krystallmasse, die aus feinen Nadelchen besteht, schmilzt bei 172° und löst sich ziemlich leicht in Alkohol und in Eisessig, nicht in Äther. Zur Überführung desselben in das 5-Chlorpyrazol wurden 10 g des Pyrazolons mit 8,3 g Phosphoroxychlorid 8 Stunden auf 150° im Einschmelzrohr erhitzt und das Chlorpyrazol durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisieren aus Äther gereinigt.

0,1513 g gaben 0,1920 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	31,28	31,39

Das Chlorphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol bildet weiße Nadeln, die bei 88° schmelzen. Durch Erhitzen mit überschüssigem Jodmethyl auf 125—130° wurde das entsprechende Jodmethylat erhalten, das durch Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt wurde.

¹⁾ Nach der Methode von V. Meyer und Lecco erhalten.

0,1418 g gaben 0,0898 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	34,41	34,20

Das Jodmethylat bildet lange, feine, farblose Nadeln und schmilzt bei 233° unter Zersetzung. Erhitzt man dieses Jodmethylat mit Anilin unter Anwendung eines großen Überschusses desselben auf 110° und verfährt weiter wie bei der Darstellung des Anilopyrins oder 2,5-Chloranilopyrins angegeben, so erhält man das 1-Chloranilopyrin als gelbe, spröde Masse, die mehrfach aus heißem Ligroin umkrystallisiert wird. Einfacher ist es statt des Jodmethylates das Sulfatmethylat anzuwenden, das man leicht erhält, indem man genau molekulare Mengen von p-Chlorphenylmethyl-5-chlorpyrazol und Dimethylsulfat auf der direkten Flamme so lange erhitzt, bis eine Probe in heißem Wasser klar löslich ist. Mit diesem Reaktionsprodukt, das nach dem Erkalten eine farblose Krystallmasse bildet, verfährt man wie mit dem Jodmethylat.

0,1660 g gaben 0,4184 CO_2 und 0,0813 H_2O .

0,1428 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 15° und 773 mm Druck.

0,1816 g „ 0,0878 AgCl.

	Ber.	Gef.
C	68,57	68,74
H	5,38	5,49
N	14,12	14,34
Cl	11,93	11,96

Das 1-p-Chloranilopyrin bildet hellgelbe, zu Drusen vereinigte Nadeln, schmilzt bei 96° und ist löslich in Alkohol, Äther und verdünnten Säuren, schwer in Wasser.

Salzsaures Salz, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Cl} \cdot \text{HCl}$. Das Salz wird beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Base als krystallinische Masse erhalten, schmilzt bei 200° und ist sehr hygroskopisch.

0,1622 g gaben in wäßriger Lösung 0,0711 AgCl.

	Ber. für 1 Cl	Gef.
Cl	10,63	10,84

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{16}N_3Cl, HCl)_2PtCl_4$. Krystallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol in derben hellroten Prismen und schmilzt bei 199° .

0,1476 g gaben 0,0286 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	19,36	19,38

Jodwasserstoffsaurer Salz, $C_{17}H_{16}N_3Cl, HJ$. Krystallisiert aus heißem Wasser in langen farblosen Nadeln und schmilzt bei 189° .

0,1457 g gaben 0,0798 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	29,87	29,58

Pikrat, $C_{17}H_{16}N_3Cl, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 192° .

0,1534 g gaben 20,75 ccm Stickgas bei 15° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	15,95	15,84

Jodmethylat, $C_{17}H_{16}N_3Cl, CH_3J$. Die Verbindung krystallisiert aus Wasser in großen, farblosen, durchsichtigen Tafeln, die 1 Mol. H_2O enthalten und bei 70° schmelzen. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 159° .

0,1876 g verloren bei 105° 0,0076 g.

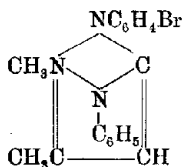
	Ber.	Gef.
H_2O	3,93	4,05

0,1580 g des wasserfreien Salzes gaben 0,0850 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	28,90	29,05

Das *Chlormethylat* schmilzt bei 155° und ist sehr hygroskopisch. Auch das Jodäthylat und Jodbenzoylat wurden dargestellt und analysiert.

1-p-Bromanilopyrin,



Dieses Pyrin wurde unter Anwendung des von Michaelis und Schwabe¹⁾ dargestellten Jodmethyلاتes des 1-Bromphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols hergestellt. Mit besserer Ausbeute wendet man das entsprechende Chlor-methylat an, das man durch Erhitzen der wäßrigen Lösung des Jodmethyلاتes mit Chlorsilber erhält. Das nach Abdestillieren des Anilins mit Wasserdampf hinterbleibende Pyrin bildet eine rotbraune, spröde Masse, aus der sich nur durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ligroin die reine Verbindung erhalten läßt. Rascher gelangt man zum Ziele, indem man das Rohprodukt durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Zusatz von Jodkalium in das jodwasserstoffsäure Salz überführt, dieses durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle reinigt und aus diesem dann durch Alkali das Pyrin abscheidet.

0,1486 g gaben 0,3234 CO₂ und 0,0643 H₂O.
 0,1608 g „ 17 cem Stickgas bei 24° und 772 mm Druck.
 0,1910 g „ 0,1060 AgBr.

	Ber.	Gef.
C	59,65	59,35
H	4,68	4,85
N	12,28	12,05
Br	23,39	23,16

Das 1-p-Bromanilopyrin bildet schwach rötlichgelbe, schön ausgebildete, große Krystalle, schmilzt bei 119° und löst sich leicht in Äther, Alkohol usw., wenig in heißem Wasser. Es ist eine starke Base, die leicht mit Säuren Salze bildet.

Salzsaures Salz, C₁₇H₁₆N₃Br,HCl. Weißes, mikrokrySTALLINISCHES, sehr hygroskopisches Pulver. Schmelzpt. 202° bis 203°.

0,1724 g gaben 0,0666 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	9,38	9,57

Platindoppelsalz, (C₁₇H₁₆N₃Br,HCl)₂PtCl₄. Derbe rot-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2607 (1900).

gelbe Krystalle, die sich bei 202° unter Aufschäumen zersetzen.

0,1703 g gaben 0,0192 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	17,80	17,81

Goldsalz, $(C_{17}H_{16}N_3Br, HCl)AuCl_3$. Dunkelrote, feine Nadelchen, die bei 166° schmelzen.

0,1058 g gaben 0,0306 Au.

	Ber.	Gef.
Au	28,95	28,92

Jodwasserstoffsaurer Salz, $C_{17}H_{16}N_3Br, HJ$. Schnee-weiße, derbe Nadeln, die bei 176° schmelzen.

0,1682 g gaben 0,0834 AgJ.

	Ber.	Gef.
J	27,02	26,79

Pikrat, $C_{17}H_{16}N_3Br, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 193° .

0,1084 g gaben 14,25 ccm Stickgas bei 23° und 767 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	14,71	14,95

Jodmethylat, $C_{17}H_{16}N_3Br, CH_3J$. Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. H_2O in Nadeln vom Schmelzp. 101° und bildet wasserfrei ein weißes Krystallmehl, das bei 158° schmilzt.

0,1962 g verloren bei 105° 0,0072 H_2O .

	Ber.	Gef.
H_2O	3,58	3,67

0,2054 g wasserfreie Verbindung gaben 0,0986 AgJ.

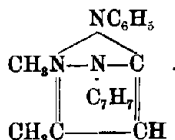
	Ber.	Gef.
J	26,24	25,94

Das entsprechende Chlormethylat schmilzt bei 157° .

4. Über die isomeren 1-Phenyl-2,5-tolyiminopyrine und die 1-Tolylanilopyrine.

Bearbeitet von *Waldemar Mentzel*.¹⁾

1-Phenyl-2,5-tolyiminopyrine,



Es wurden die p- und o-Verbindungen dargestellt, indem 1 Molgew. Antipyrinchlorid mit 2 Molgew. p- bzw. o-Toluidin im Ölbad auf 125° erhitzt und die Pyrine dann nach der allgemeinen Methode isoliert wurden. Dieselben wurden so zunächst als ölige Körper erhalten, von denen die p-Verbindung rasch, die o-Verbindung nur schwierig und erst nach längerem Reiben mit Äther unter gleichzeitiger Abkühlung mit einer Kältemischung erstarrte. Auch ist die Ausbeute an dem 2,5-o-Tolyliminopyrin wesentlich schlechter als an der p-Verbindung.

0,1696 g der p-Verbindung gaben 0,4841 CO₂ und 0,1045 H₂O.
 0,1513 g „ „ „ 19,8 cem Stickgas bei 16°
 und 773 mm Druck.
 0,0844 g der o- „ „ 0,2406 CO₂ und 0,0507 H₂O.
 0,0762 g „ „ „ 10 cem Stickgas bei 18° und
 758 mm Druck.

	Ber.	Gef.	
		p-Verb.	o-Verb.
C	77,92	77,85	77,74
H	6,92	6,90	6,73
N	15,15	15,40	15,10

Das 1-Phenyl-2,5-p-tolyliminopyrin bildet weiße Blättchen, schmilzt bei 106° und löst sich leicht in Äther, Alkohol und verd. Säure, schwer in Wasser. Das 1-Phenyl-2,5-o-tolyliminopyrin krystallisiert in weißen schuppenartigen Krystallen und schmilzt bei 69°. Beide

¹⁾ Über die Isomerie des p- und o-Tolylanilopyrins mit den 2,5-Tolyliminopyrinen. Inaug.-Dissert. Rostock 1906.

Pyrine sind starke Basen, deren Lösungen rotes Lackmuspapier stark bläuen.

Salzsaures Salz, $C_{18}H_{19}N_3 \cdot HCl$. Verdampft man eine salzsaure Lösung der 2,5-p-Tolylverbindung auf dem Wasserbade, so hinterbleibt ein dickes Öl, das beim Auflösen in Alkohol und Zusatz von Äther in ein weißes Krystallpulver übergeht. Es schmilzt bei 207° und ist sehr hygroskopisch.

0,1688 g gaben 0,0769 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	11,31	11,27

Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{19}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 6H_2O$. Das 2,5-p-Tolyliminopyrin gibt ein Platindoppelsalz, das aus salzsäurehaltigem Alkohol in schönen rotgelben Nadeln krystallisiert, die bei 138° schmelzen.

0,4312 g verloren bei 105° 0,0486 H_2O .

	Ber. für $6H_2O$	Gef.
H_2O	11,27	10,98

0,2027 g des wasserhaltigen Salzes hinterließen 0,0371 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	18,18	18,30

Jodwasserstoffsäure Salze, $C_{18}H_{19}N_3 \cdot HJ$. Sowohl das Salz der p- wie der o-Verbindung erhält man in bekannter Weise aus der salzsauren Lösung der Pyrine auf Zusatz von Jodkalium. Direkt kann man dieselben auch erhalten, indem man 1 Mol. des Jodmethylenates des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols mit 2 Mol. p- oder o-Toluidin auf 125° erhitzt und nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt mit warmem Wasser behandelt. Es geht dann das salzsaure Toluidin in Lösung, während das jodwasserstoffsäure Salz des Pyrins zurückbleibt, das man aus viel heißem Wasser umkrystallisiert.

0,2608 g der p-Verbindung gaben 0,1508 AgJ.

0,1203 g „ o- „ „ 0,0589 AgJ.

	Ber.	Gef.	
			p-Verb. o-Verb.
J	31,34	31,24	31,11

7*

Die p-Verbindung bildet glänzende weiße Prismen und schmilzt bei 166° , die o-Verbindung an der Luft leicht rötlich werdende Blättchen vom Schmelzp. 157° .

Fikrat, $C_{18}H_{19}N_3, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Das Salz der p-Verbindung bildet glänzende gelbe Nadeln und schmilzt bei 144° .

0,1576 g gaben 22,15 ccm Stickgas bei 19° und 769,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	16,59	16,36

Jodmethylate, $C_{18}H_{19}N_3, CH_3J$. Sowohl die p- wie die o-Verbindung bilden diese Verbindung leicht nach der allgemeinen Methode. Sie werden aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0,2628 g der p-Verbindung gaben 0,1464 AgJ.

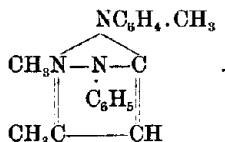
0,1625 g „ o- „ „ 0,0906 AgJ.

	Ber.	Gef.
		p-Verb. o-Verb.
J	30,29	30,10 30,12

Die p-Verbindung krystallisiert in wasserhellen Nadeln und schmilzt bei 187° , die o-Verbindung in eben solchen Nadeln vom Schmelzp. 192° .

Von der p-Tolylverbindung wurden noch über die Chlorverbindungen das Jodacetyl (Schmelzp. 166°) und das Jodbenzoyl (Schmelzp. 207°) dargestellt und analysiert.

p- und o-Tolylanilopyrine,



Beide Verbindungen werden leicht nach der allgemeinen Methode durch 2—3 stündiges Erhitzen von 1 Molgew. p- bzw. o-Tolylantipyryrchlorid mit 2 Molgew. Anilin im Ölbad auf 125° erhalten und aus Äther umkrystallisiert.

0,1811 g der p-Verbindung gaben 0,5176 CO₂ und 0,1141 H₂O.
 0,1558 g „ „ „ 21 ccm Stickgas bei 17° und
 759 mm Druck.
 0,1695 g „ o- „ „ 0,4852 CO₂ und 0,1062 H₂O.
 0,1437 g „ „ „ 18,75 ccm Stickgas bei 16°
 und 762 mm Druck.

	Ber.	Gef.	
		p-Verb.	o-Verb.
C	77,92	77,94	78,06
H	6,92	7,06	7,02
N	15,15	15,55	15,25

Die p-Verbindung bildet sehr schön ausgebildete, etwas gelblich gefärbte Krystalle und schmilzt bei 106°, die o-Verbindung fast weiße Nadeln, die bei 129° schmelzen. Sie sind starke Basen, leicht in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser löslich.

Das *Platindoppelsalz*, (C₁₈H₁₉N₃, HCl)₂PtCl₄ der p-Verbindung krystallisiert aus salzsäurehaltigem Alkohol in feinen, rotgelben Nadeln, die bei 210° schmelzen und wasserfrei sind.

0,4058 g gaben 0,0827 Pt.

	Ber.	Gef.
Pt	20,21	20,37

Jodwasserstoffsäure Salze, C₁₈H₁₉N₃, HJ. Das Salz der p-Tolylverbindung krystallisiert in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 165,5°, das der o-Tolylverbindung in langen, weißen Nadeln, die bei 196° schmelzen. Sie sind in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich.

0,5767 g der p-Verbindung gaben 0,3312 AgJ.

0,1779 g „ o- „ „ 0,1028 AgJ.

	Ber.	Gef.	
		p-Verb.	o-Verb.
J	31,34	31,02	31,23

Pikrat, C₁₈H₁₉N₃, C₆H₂(NO₂)₃OH. Das Salz der p-Verbindung bildet citronengelbe Nadeln und schmilzt bei 169°.

0,1504 g gaben 21,39 ccm Stickgas bei 11° und 756 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	16,59	16,86

Jodmethylete, $C_{18}H_{19}N_3, CH_3J$. Die p-Verbindung bildet weiße Prismen und schmilzt bei 175° , die o-Verbindung lange Nadeln vom Schmelzp. 167° .

0,3375 g der p-Verbindung gaben 0,1866 AgJ.

0,1675 g „ o- „ „ 0,0932 AgJ.

Ber.

Gef.

		p-Verb.	o-Verb.
J	30,29	29,86	30,07

Das Jodbenzoylat der p-Verbindung schmilzt bei 147° , das Jodacetyl at bei 206° .

Thermochemische Untersuchungen.

IV. Über Verbrennungswärmen von Terpenen und Styrolen und die Vorausberechnung von Verbrennungswärmen;

von K. Auwers, W. A. Roth und F. Eisenlohr.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingelaufen am 16. September 1911.)

Bald nach dem Erscheinen unserer Arbeit¹⁾ über die Verbrennungswärmen von Terpenen und Styrolen sprach Herr Swientoslawski zu uns die Vermutung aus, daß bei unseren Versuchen, die sich mit einer Ausnahme auf Flüssigkeiten bezogen, möglicherweise der in der calorimetrischen Bombe als Dampf vorhandene Anteil der Substanzen nicht völlig verbrannt worden sei, und daher unsere Werte für die Verbrennungswärmen etwas zu niedrig ausgefallen seien. Da wir

¹⁾ Diese Annalen 373, 267 (1910).

etwa zur gleichen Zeit bei der Untersuchung anderer Kohlenwasserstoffe die großen Schwierigkeiten, die bei der Verbrennung flüssiger Verbindungen von hohem Dampfdruck erfahrungsmäßig stets auftreten, gründlich kennen gelernt hatten, fühlten wir uns um so mehr veranlaßt, der dankenswerten Anregung des Hrn. Swientoslawski Folge zu geben und begannen, unsere früheren Versuchsreihen unter Anwendung einer verbesserten Methode zu wiederholen.

Wir fanden, daß in der Tat bei jenen Versuchen die Substanzen nicht vollständig verbrannt worden waren. Die der Verbrennung entgangene Substanzmenge hängt von dem Dampfdruck ab, den die einzelnen Verbindungen bei Zimmertemperatur besitzen. Bei dem flüchtigsten der damals untersuchten Körper, dem *Styrol*, ist der früher mitgeteilte Wert um etwa 1 Proz. zu klein; bei den übrigen bisher nachgeprüften Körpern liegen die Abweichungen zwischen 3 und 6 Promille; im Durchschnitt sind die alten Werte um etwa 0.5 Proz. zu erhöhen.

Die Unterschiede der neuen Werte gegenüber den alten sind also mitunter, wie im Falle des *Styrols*, nicht unwesentlich; die *theoretischen Schlüsse*, die wir hinsichtlich der Beziehungen zwischen Konstitution und Verbrennungswärme ungesättigter Verbindungen aus unseren früheren Versuchen gezogen haben, werden jedoch, wie wir ausdrücklich hervorheben, durch die Erhöhung der Einzeldaten *in keiner Weise* berührt. Wir glaubten daher mit der Veröffentlichung der Ergebnisse unserer Nachprüfung warten zu dürfen, bis einige neue Versuchsreihen, namentlich auch solche, die der eine von uns (Roth) zur weiteren Vervollkommenung der Methode begonnen hat, völlig durchgeführt sein würden.

Vor kurzem ist jedoch eine Arbeit von P. Lemoult¹⁾

¹⁾ Untersuchungen über die Derivate des *Styrols*; Berichtigung einiger experimenteller Irrtümer; *Compt. rend.* 152, 1402 (1911). — Vgl. auch *Bull. soc. chim.* [4] 9, 496 (1911).

erschienen, die uns zu einer Erwiderung und damit zur Publikation eines Teiles unseres neuen Materials nötigt. Nach den Ausführungen jenes Forschers, die teils auf theoretischen Erwägungen, teils auf eigenen Versuchen beruhen, könnte es nämlich scheinen, daß die Fehler unserer älteren Beobachtungen ganz erheblich größer sind, als es auf Grund unserer eigenen Nachprüfung der Fall ist.

Bevor wir auf die Untersuchungen Lemoult's eingehen, teilen wir im folgenden das Nötige über das jetzt von uns benutzte Verfahren und die damit erzielten Ergebnisse mit; ausführlichere Angaben über die Methodik der Verbrennung wird der eine von uns (Roth) später veröffentlichen, da einige Punkte noch weiterer Klärung bedürfen.

Daß es für die Verbrennung von Flüssigkeiten, die bei Zimmertemperatur einen merklichen Dampfdruck besitzen, keine Methode gibt, die in jedem einzelnen Fall brauchbare Werte liefert, vielmehr die zweckmäßigste Art der Verbrennung vielfach erst ausprobt werden muß, ist schon von anderen Forschern¹⁾ hervorgehoben worden. Wir können dies nur bestätigen und erwähnen besonders, daß nach unseren Erfahrungen weder das Einschließen der Substanz in Glaskugeln mit folgendem Sprengen und Zünden durch Eisendraht oder durch einen Faden und Campher, noch das Verschließen des Platinschälchens oder -fläschchens mit Kollodium ein unbedingt zuverlässiges und stets brauchbares Verfahren darstellt.

Nach langem Herumprobieren gab uns folgende — im Lauf der Versuche allmählich vervollkommnete — Methode bei Substanzen mit *mittlerem* Dampfdruck in der Regel gute Resultate: Ein dünnes Glasröhrchen wird mit der zu verbrennenden Flüssigkeit fast bis zum Rande

¹⁾ Vgl. z. B. Wrede, Zeitschr. phys. Chem. 75, 86 ff. (1910); Th. W. Richards, Zentralbl. 1910, I, 1587.

gefüllt, alsdann durch ein fest sitzendes Gelatinehütchen¹⁾ verschlossen und durch ein kleines Glasstativ im Platinschälchen in aufrechter Stellung gehalten. Der Zündfaden — etwa 5 mg Baumwolle — wird zwischen Gelatine und Glas so eingeklemmt, daß er nicht von der Flüssigkeit benetzt wird, da sonst durch Saugwirkung Verdunstung eintreten würde. Bei Flüssigkeiten mit kleinerem Dampfdruck wird zur Erleichterung der Verbrennung ein Stückchen Baumwollfaden, ein Streifen Kollodium oder eine Asbestfaser als Docht so in die Flüssigkeit gesteckt, daß der Docht aus der Flüssigkeit ein wenig herausragt, aber den Zündfaden nicht berührt.²⁾

In der folgenden Zusammenstellung bedeuten wie früher römische Ziffern, daß verschiedene Präparate einer Substanz zur Untersuchung gelangten, oder daß ein Präparat nach erneuter Destillation nochmals verbrannt wurde.

Einer Erläuterung bedarf noch die gegen früher hinzugekommene Spalte „Wasserwert“. Da die Bombe im Laufe der Untersuchung mehrfach ausgebessert werden mußte und dabei, namentlich wenn ganze Stücke ersetzt wurden, ihr Gewicht änderte, mußte wiederholt der Wasserwert neu bestimmt werden. Überdies stellte es sich heraus, daß bei der im letzten Sommer lange Zeit herrschenden außergewöhnlichen Hitze und der dadurch bedingten höheren Temperatur des Beobachtungsraumes³⁾ der Wasserwert pro Grad nicht mehr als konstant angesehen werden konnte, wie früher für kleine Temperaturänderungen berechnet war.⁴⁾ Nach zwei sorgfältigen Eichungsreihen bei hoher und bei tiefer Temperatur wurden die zu der jeweiligen Versuchs-

¹⁾ Verbrennungswärme im Mittel etwa 150 g-cal; daher die höheren Werte in der Rubrik Korrr. in g-cal (vgl. unten).

²⁾ Näheres s. W. A. Roth, Zeitschr. f. Elektr. 17, 790 (1911).

³⁾ Wegen der ungünstigen Grundwasserverhältnisse besitzt das Institut keine Kellerräume.

⁴⁾ W. A. Roth, diese Annalen 373, 252 (1910).

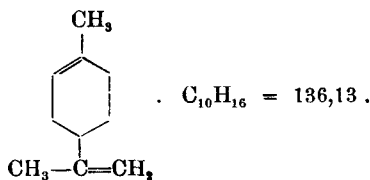
temperatur gehörenden Wasserwerte interpoliert; ferner wurde der Wasserwert des kleinen Glaszylinders und -stativs, wenn er erheblich war, hinzugerechnet.

In der Lemoult'schen Arbeit sind die Verbrennungswärmen für konstanten Druck berechnet; wir geben daher des besseren Vergleiches halber neben unseren für konstantes Volumen geltenden Originalzahlen auch die für konstanten Druck umgerechneten Werte. Da Lemoult nur nach Calorien rechnet, haben wir die Angaben in Joules dieses Mal fortgelassen und bemerken nur, daß unseren Zahlen der Umrechnungsfaktor 4,189 zugrunde liegt.

Sämtliche Präparate wurden vor der Verbrennung frisch destilliert und durch spektrochemische Untersuchung auf ihre Reinheit geprüft. In allen Fällen stimmten die für das molekulare Brechungs- und Zerstreuungsvermögen gefundenen Werte mit den früheren Beobachtungen vortrefflich überein; von einer Wiedergabe der Zahlen kann daher abgesehen werden.

g Substanz	Korr. in g-cal	Temp.- Korrektur	Temp.- Erhöhung korrigiert	Wasser- wert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
------------	----------------------	---------------------	----------------------------------	-----------------	------------------------------	---------------------------------------

d-Limonen,



Präparate von Schimmel u. Co. I. $\text{Sp}_{.758} = 177,6-177,8^\circ$.
 II. $\text{Sp}_{.755} = 177,4-177,8^\circ$. III. Das Präparat II wurde in das Tetrabromid verwandelt und aus diesem der Kohlenwasserstoff regeneriert. $\text{Sp}_{.754} = 177,0-177,2^\circ$.

I. 0,48205	225,6	+ 0,0015°	1,9140°	2836,8	5204,0	10796
II. 0,44520	154,2	- 0,0215	1,7500	2835,7	4808,3	10800
III. 0,44975	164,8	- 0,0030	1,7740	2835,6	4865,6	10818

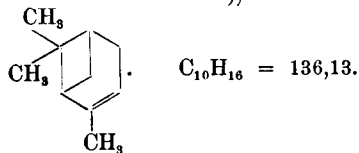
g Substanz	Korr. in g-cal	Temp.- Korrektur	Temp.- Erhöhung korrigiert	Wasser- wert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
------------	----------------------	---------------------	----------------------------------	-----------------	------------------------------	---------------------------------------

Mittel: 10805 ± 7 g-cal pro g [10775 ± 1 g-cal]¹⁾,

1470,9 kg-cal pro Mol [1466,8].

Bei konst. Druck: 1473,1 „ „ „ [1469,0].

d- α -Pinen²⁾,



Präparate von Schimmel u. Co. I. Sp.₇₇₃ = 157—158°.

II. Sp.₇₅₈ = 155—155,2°.

I. 0,45025	143,4	− 0,0115°	1,7765°	2832,5	4888,6	10857
II. 0,47220	181,4	+ 0,0020	1,8730	2835,5	5129,5	10863

Mittel: 10860 ± 3 g-cal pro g [10792 ± 6 g-cal].

1478,4 kg-cal pro Mol [1469,1].

Bei konst. Druck: 1480,6 „ „ „ [1471,3].

Styrol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH}_2$. $\text{C}_8\text{H}_8 = 104,06$.

I. und II. Sp.₂₂ = 48,4°.

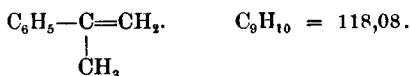
I. 0,49305	180,6	− 0,0040°	1,8125°	2836,0	4959,7	10059
0,45785	217,2	− 0,0050	1,6975	2836,2	4597,2	10041
0,47010	171,7	− 0,0050	1,7295	2836,0	4733,2	10068
II. 0,46795	161,1	+ 0,0115	1,7155	2836,5	4704,9	10054
0,49325	263,1	+ 0,0025	1,8390	2836,8	4953,8	10043

Mittel: 10053 ± 5 g-cal pro g [9949 ± 6 g-cal].

1046,1 kg-cal pro Mol [1035,3].

Bei konst. Druck: 1047,3 „ „ „ [1036,5].

α -Methylstyrol,



I. Sp._{21,5} = 66°. II. Sp.₂₀ = 65°.

¹⁾ Die eingeklammerten Zahlen sind die Werte, die sich aus unseren früheren Bestimmungen berechnen.

²⁾ In unserer früheren Arbeit ist die Formel des Pinens auf S. 273 versehentlich falsch wiedergegeben worden.

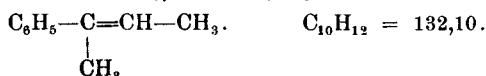
g Substanz	Korr. in g-cal	Temp.- Korrektur	Temp.- Erhöhung korrigiert	Wasser- wert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
I. 0,47495	171,7	+ 0,0030°	1,7640°	2839,1	4836,5	10183
II. 0,52480	201,3	+ 0,0135	1,9555	2838,7	5349,8	10194

Mittel: 10189 ± 6 g-cal pro g [10111 ± 10 g-cal].

1203,1 kg-cal pro Mol [1193,9].

Bei konst. Druck: 1204,6 „ „ „ [1195,4].

α,β-Dimethylstyrol,



I. Sp.₁₉ = 85,5–86,5°. II. Sp.₁₉ = 83–84°. Sp.₂₀ = 91°.

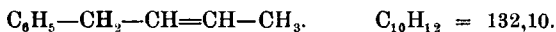
I. 0,44820	146,0	– 0,0025°	1,6680°	2837,9	4587,6	10236
II. 0,52000	164,9	+ 0,0100	1,9400	2838,6	5342,0	10273
0,53500	135,3	+ 0,0010	1,9775	2838,7	5478,2	10240
III. 0,50490	195,5	– 0,0045	1,8905	2838,7	5171,1	10242

Mittel: 10248 ± 9 g-cal pro g [10202 ± 1 g-cal].

1352,8 kg-cal pro Mol [1347,7].

Bei konst. Druck: 1354,5 „ „ „ [1349,4].

Phenyl-1-buten-2,



I. Sp.₁₆ = 76–77,5°. II. Sp.₂₁ = 81–82°.

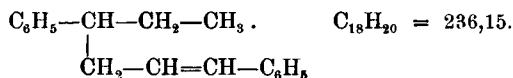
I. 0,47035	205,4	+ 0,0090°	1,7815°	2836,5	4847,8	10307
II. 0,45815	240,1	+ 0,0105	1,7485	2837,6	4721,4	10305

Mittel: 10306 ± 1 g-cal pro g [10249 ± 7 g-cal].

1361,4 kg-cal pro Mol [1353,9].

Bei konst. Druck: 1363,4 „ „ „ [1355,9].

Diphenyl-1,4-äthyl-1-buten-3,



Diese Substanz war von Herrn Rupe freundlichst zur Verfügung gestellt worden. Sie konnte wegen ihres minimalen Dampfdrucks „offen“ verbrannt werden.

I. Sp.₃₀ = 217—219°: II. Siedepunkt nicht bestimmt.

g Substanz	Korr. in g-cal	Temp.- Korrektur	Temp.- Erhöhung korrigiert	Wasser- wert	Wärme- tönung in g-cal	Wärme- tönung pro g in g-cal
I. 0,38890	28,8	— 0,0090°	1,4960°	2630,0	3905,7	10043
0,38590	29,4	— 0,0025	1,4870	2630,0	3881,4	10058
II. 0,38415	35,3	— 0,0020	1,4800	2630,0	3857,1	10041

Mittel: 10047 ± 5 g-cal pro g.

2372,6 kg-cal pro Mol.

Bei konst. Druck: 2375,5 „ „ „

In seiner oben erwähnten Arbeit veröffentlicht Herr Lemoult die Ergebnisse von calorimetrischen Bestimmungen, die er aus Anlaß unserer ersten Mitteilung angestellt hat. Die von ihm gefundenen Verbrennungswärmen verschiedener Styrole sind beträchtlich höher als unsere Werte und nähern sich den Zahlen, die man erhält, wenn man die Verbrennungswärmen dieser Körper nach Gleichungen, die von Lemoult bereits früher aufgestellt worden sind, berechnet. Die tatsächlich an unseren älteren Bestimmungen anzubringenden Korrekturen vermindern zwar die Unterschiede etwas, gleichen sie aber bei weitem nicht aus, wie folgende Gegenüberstellung der berechneten und gefundenen Verbrennungswärmen¹⁾ zeigt:

	Lemoult		Roth	
	Ber.	Gef.	Alt	Neu
Styrol	1064	1059,3	1036,5	1047,3
α-Methylstyrol	1221	1217,3	1195,4	1204,6
α,β-Dimethylstyrol	1378	1373,4	1349,4	1354,5

Aus der annähernden Übereinstimmung der von ihm berechneten und gefundenen Werte schließt Herr Lemoult, daß die von ihm bestimmten Verbrennungswärmen richtig, die unserigen falsch sind, und macht uns besonders zum Vorwurf, daß wir es unterlassen hätten, unsere Werte mit Hilfe seiner Theorie zu kontrollieren.

¹⁾ Die Werte gelten für konstanten Druck und bedeuten große Calorien.

Geht man das gesamte von Lemoult und von uns gegebene Zahlenmaterial durch, so findet man, daß sowohl bei Hrn. Lemoult wie bei uns die einzelnen Verbrennungswerte unter sich gut übereinstimmen, dagegen zwischen beiden Zahlenreihen eine fast konstante prozentuale Differenz von etwa 1,2 Proz. besteht, denn die Abweichungen von diesem Mittel sind so gering, daß sie innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungen liegen. Es scheint demnach auf einer Seite ein *konstanter* Fehler vorzuliegen. An konstanten Faktoren gehen in jede Bestimmung einer Wärmetönung mit ein und demselben Calorimeter zwei Werte ein: der Wasserwert des Apparates und der Gradwert des Thermometers. Benutzt man bei der Eichung des Apparates und bei den weiteren Messungen das gleiche Thermometer, und arbeitet man bei der gleichen Temperatur, so fällt der Gradwert aus der Rechnung heraus; es bleibt als wahrscheinlicher Sitz des Fehlers also noch der Wasserwert, der „Kapazitätsfaktor“ übrig. Wie Fischer und Wrede¹⁾ glauben auch wir, daß die meisten, von verschiedenen Autoren an den gleichen Versuchskörpern beobachteten Differenzen auf *Verschiedenheiten in der Eichung* zurückzuführen sind. Dabei kann entweder die Methode fehlerhaft sein, oder es können für die der Rechnung zugrunde gelegten Verbrennungswärmen der Eichsubstanzen unrichtige Werte benutzt worden sein.

Wegen der Wichtigkeit dieses Punktes haben wir von vornherein auf die genaue und zuverlässige Eichung unserer Apparatur den größten Wert gelegt und haben die hierzu angestellten Versuche absichtlich mit aller Ausführlichkeit beschrieben,²⁾ damit jeder, der mit unseren Zahlen rechnet, die Grundlagen und die erreichte Genauigkeit an den authentischen Daten nachprüfen kann. Bei den Änderungen im Wasserwert unserer Apparatur (vgl. oben) haben wir stets von neuem geeicht und einen

¹⁾ Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1904, 687.

²⁾ W. A. Roth, Diese Annalen 374, 249 (1910).

vollkommenen Anschluß an die erste elektrische und thermische Eichung erlangt. Einen irgendwie ins Gewicht fallenden Fehler in unserem Grundwert — größer als höchstens 1 Promille — halten wir für ausgeschlossen, und dieser Wert ist an elektrische Eichungen von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und an Fischer und Wredes Standardmessungen angeschlossen. (Umrechnungsfaktor von Joules in Calorien: 4,189.) Für die Richtigkeit unseres Grundwertes spricht ferner der Umstand, daß wir vielfach einen guten Anschluß an Daten der eben genannten Forscher und an die späteren — anerkannt zuverlässigen — Werte von Stohmann und seinen Mitarbeitern gefunden haben. Beispielsweise ist auch der von uns erhaltene Verbrennungswert des *Styrols* nahezu identisch mit dem Stohmannschen: 1047,3 Cal. statt 1045,5.¹⁾

Besonders heben wir noch hervor, daß wir nach der von uns jetzt eingehaltenen Arbeitsweise auch bei flüchtigen Kohlenwasserstoffen Werte erhielten, die mit den Messungen anderer Autoren befriedigend übereinstimmen.

Wenn trotzdem unsere neuen Versuche für die Verbrennungswärmen der Styrole Werte geliefert haben, die noch um etwa 1,2 Proz. hinter den Lemoultischen Bestimmungen und um durchschnittlich 1,5 Proz. hinter seinen theoretischen Zahlen zurückbleiben²⁾, so müssen wir bis auf weiteres annehmen, daß der Fehler auf der Gegenseite liegt. Wir würden es daher mit Freude begrüßen, wenn Hr. Lemoult genaue Angaben über die Eichung seiner Apparatur und über die dabei benutzten Konstanten veröffentlichen und überdies eine Kontrolle

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 6, 338 (1890). — Nach anderer Berechnung 1045,8 Cal.

²⁾ Bemerkenswert ist, daß sich dieselbe Differenz auch beim *Diphenyläthylbuten* ergeben hat: 2375,5 Cal.; ber. nach Lemoult 2414. Bei diesem Körper, dessen Siedepunkt unter 30 mm Druck über 200° liegt, ist aber die Gefahr der Verdampfung und dadurch bedingter unvollständiger Verbrennung ausgeschlossen.

seiner Eichung auf elektrischem Wege oder mit reinster Benzoessäure¹⁾ vornehmen wollte.

Denn die Frage, ob die von Hrn. Lemoult gefundenen Werte oder die unserigen der Wahrheit näher kommen, kann *nur auf experimentellem Wege* entschieden werden, nicht etwa mit Hilfe der Lemoult'schen theoretischen Werte.

Auf eine Kritik der Grundlagen von Lemoult's Berechnungen wollen wir hier nicht eingehen und verweisen nur auf das Urteil, das Thomsen²⁾ über die z. T. sehr anfechtbaren Hypothesen dieses Autors gefällt hat. Für uns kommt es lediglich darauf an, ob die Lemoult'sche Methode wirklich gestattet, die Verbrennungswärme organischer Verbindungen und insbesondere der von uns untersuchten Substanzen mit der erforderlichen Sicherheit und Genauigkeit vorauszuberechnen.

Wir stellen keineswegs in Abrede, daß es mit den Lemoult'schen Gleichungen möglich ist, in vielen Fällen den Verbrennungswert einer Verbindung *angenähert* vorauszuberechnen, nämlich dann, wenn bereits die Verbrennungswärmen einer genügenden Anzahl völlig analog gebauter Körper bekannt sind. Das ergibt sich ohne weiteres aus der Art, in der Lemoult seine Interpolationsformeln empirisch aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial ableitet. Ähnliche Rechnungen mit ähnlichem Erfolge sind bekanntlich schon früher, wenn auch nicht in so großem Umfange, von Thomsen und von Stohmann durchgeführt worden. Man darf aber über der großen Anzahl von Fällen, in denen Rechnung und Beobachtung nach Lemoult gut oder leidlich übereinstimmen, nicht übersehen, daß in vielen anderen Fällen kaum noch von einer Übereinstimmung geredet werden kann. Wenn

¹⁾ Verbrennungswärme pro Gramm (in Luft gewogen) 6325,4 g-cal, wenn man den Originalwert von Fischer und Wrede mit dem jetzt angenommenen Faktor 4,189 auf Calorien umrechnet.

²⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 40, 185 (1904).

beispielsweise nach Lemoult's¹⁾ eigener Angabe bei den von ihm geprüften Hydroxylverbindungen in 18 Proz. aller Fälle der Unterschied zwischen Rechnung und Versuch mehr als 1 Proz. beträgt, d. h. etwa zehnmal so groß ist als der Fehler einer guten Verbrennung, so wird man die theoretischen Zahlen nicht als ein Hilfsmittel zur Kontrolle der Versuchswerte hinstellen können.

Die Lemoult'schen Gleichungen gestatten eben im allgemeinen nur eine rohe Näherungsrechnung, weil sie — von anderen Gründen abgesehen — feinere Unterschiede der Konstitution, wie z. B. die Lage von Seitenketten und Doppelbindungen, die erwiesenermaßen einen Einfluß auf die Verbrennungswärme ausüben²⁾, entweder gar nicht oder nur unvollkommen berücksichtigen.

Es ist daher nicht zu verwundern, daß unter anderem auch auf dem Gebiet der *Terpene* Lemoult's Berechnungsweise versagt. Das *Limonen*, über dessen Konstitution kein Zweifel besteht, möge als Beispiel hierfür genügen! Da nach Lemoult's Annahme in allen cyclischen Verbindungen, aromatischen wie hydroaromatischen, Doppelbindungen im Kern thermisch wie je zwei einfache Bindungen wirken, eine Doppelbindung in der Seitenkette dagegen ein Plus von 28 Cal. hervorruft, so berechnet sich theoretisch für diesen Körper

$$V = 10 \times 102 + \frac{16}{2} \times 55 + 28 = 1488 \text{ Cal.}$$

Tatsächlich gefunden wurden aber von verschiedenen Forschern die folgenden, vorzüglich untereinander übereinstimmenden Verbrennungswerte³⁾:

$$1473,3 \text{ Cal.}^{4)} \quad 1472,0 \text{ Cal.}^{5)} \quad 1473,1 \text{ Cal.}^{6)}$$

¹⁾ Ann. chim. phys. [8] 1, 518 (1904).

²⁾ Vgl. Auwers und Roth, diese Annalen 373, 240f. (1910).

³⁾ Für konstanten Druck.

⁴⁾ Berthelot, Ann. chim. phys. [6] 23, 543 (1891).

⁵⁾ Zubow, nach gefälliger Privatmitteilung von Hrn. Swientoslawski.

⁶⁾ W. A. Roth, neue Bestimmungen.

Sämtliche Zahlen sind um rund 1 Proz. kleiner als der theoretische Wert.

Ähnliches ergibt sich für das *Camphen* und andere Terpene. Von einer Kontrolle der Versuchswerte durch die Lemoult'schen Formeln kann also hier keine Rede sein.

Wie steht es nun mit den *Styrolen*?

Die theoretischen Werte können bei diesen Körpern ebensowenig a priori als maßgebend angesehen werden, weil sie von Lemoult unter Benutzung von Konstanten berechnet worden sind, die aus dem Studium *anderer* Gruppen von Kohlenwasserstoffen abgeleitet wurden. Im besonderen ist zu bemerken, daß es sich bei den Styrolen um Gebilde mit konjugierten Doppelbindungen handelt, die sich erfahrungsgemäß von den Isomeren ohne Konjugation durch einen geringeren Energieinhalt unterscheiden. Man wird daher kleinere Verbrennungswärmen zu erwarten haben, als sich nach Lemoult's Regeln berechnen.

Dies trifft in der Tat nach den Untersuchungen von Stohmann und Langbein¹⁾ für die sauerstoffhaltigen Abkömmlinge des Styrols wie Anethol, Isoeugenol und Derivate, Isosafrol usw. ausnahmslos zu, denn sämtliche Beobachtungswerte bleiben hinter den nach Lemoult berechneten mehr oder weniger zurück, wobei Differenzen von 0,7—0,9 Proz. keine Seltenheit sind. Wie groß die Unterschiede bei sauerstofffreien Styrolen sein werden, läßt sich nicht voraussagen, doch liegt es keineswegs außerhalb des Bereiches der Wahrscheinlichkeit, daß die Differenzen bei diesen Körpern entsprechend unseren Beobachtungen den Betrag von etwa $1\frac{1}{2}$ Proz. erreichen. Hier kann — wir wiederholen es — nur das Experiment entscheiden.

Ein Vergleich der für ungesättigte Verbindungen aller Art gefundenen Verbrennungswärmen mit den Lemoult'schen theoretischen Zahlen bietet der Kritik weiten Spielraum. Wir verzichten jedoch vorläufig darauf, dies im einzelnen darzulegen, und fügen nur noch einige allgemeine Bemerkungen an.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 46, 530 (1892).

Mit der Vorausberechnung von Verbrennungswärmen nach Lemoult steht es heute ungefähr ebenso wie mit der Berechnung von theoretischen Werten für die Mol-Refraktion und -Dispersion zu der Zeit, als der Einfluß der Konjugation und anderer Faktoren noch nicht erkannt worden war. Aus dem Umstand, daß beispielsweise die Mol-Refraktionen der einfachen Styrole ohne verzweigte Seitenkette stets um 2—3 Proz. größer sind als die mit Hilfe der Atomrefraktionen berechneten Zahlen, hätte man zu jener Zeit die Unrichtigkeit der experimentell gefundenen Zahlen folgern können, wenn man die theoretischen Werte als maßgebend hätte ansehen wollen. Wie auf spektrochemischem Gebiete diese und ähnliche Widersprüche sich bei weiterer Forschung als Ausflüsse bestimmter Gesetzmäßigkeiten erwiesen haben, so wird es auch bei den Verbrennungswärmen der Fall sein, sobald der calorische Effekt von Art und Anordnung der einzelnen Bausteine im Molekül genauer erkannt sein wird. *Dann* wird man tatsächlich in der Lage sein, Verbrennungswärmen mit ähnlicher Sicherheit vorauszuberechnen, wie die genannten optischen Konstanten, und wird auch aus Abweichungen zwischen Theorie und Versuch die richtigen Schlüsse ziehen können.

Wir glauben jedoch, daß die Erreichung dieses Zieles noch ferner liegt, als Hr. Lemoult anzunehmen scheint, denn es bedarf hierzu eines umfangreichen und vor allem wirklich vergleichbaren Beobachtungsmateriales. Hier liegt unseres Erachtens die Hauptschwierigkeit, denn das vorhandene Material ist, soweit es von verschiedenen Forschern herrührt, nicht ohne weiteres vergleichbar.

Nur ein Beispiel aus neuerer Zeit! Zubow¹⁾ gibt die Verbrennungswärme des *n-Octans* zu 1313,3 Cal. an, was vorzüglich zu Lemoult's theoretischem Wert 1311 Cal. stimmt. Dagegen fanden Th. W. Richards und Jesse²⁾ für die gleiche Substanz und vier Octane

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 29, 752 (1899).

²⁾ Zentralbl. 1910, I, 1588.

mit verzweigter Kette Werte, die zwischen 1258 und 1261 Cal. liegen, also um gut 3 Proz. niedriger sind.¹⁾

Solange solche Differenzen möglich sind, erscheint der Versuch, aus den Beobachtungen *verschiedener* Forscher brauchbare Konstanten für die Vorausberechnung von Verbrennungswärmen abzuleiten, wenig aussichtsvoll. Wir sind daher mit F. Wrede²⁾ der Ansicht, daß man erst dann an eine Verwertung des älteren Zahlenmaterials herantreten sollte, wenn man, soweit dies durchführbar ist, konstante Faktoren zur Umrechnung der Werte verschiedener Autoren auf eine einheitliche Basis ermittelt hat. Diese Aufgabe halten wir neben der systematischen Erforschung des calorischen Effektes der Lage und der Zahl von Seitenketten und Doppelbindungen zunächst für die wichtigste. Erst wenn diese beiden Arbeiten erledigt sind, wird man Verbrennungswärmen so sicher vorausberechnen können, daß die theoretischen Werte wirklich zur Kontrolle der Versuchsergebnisse dienen können.

C. Harries: Nachtrag zu meiner Arbeit über künstliche Kautschukarten.

Die Elberfelder Farbenfabriken machen mich darauf aufmerksam, daß durch ein bedauerliches Versehen der Name Dr. Carl Couelles in meiner Annalenarbeit (383, 157 [1911]) nicht genannt worden ist. Dr. Couelle war bei den Arbeiten der Elberfelder Farbenfabriken über synthetischen Kautschuk und seine Vorstufen von Anfang an der Mitarbeiter Hofmanns und hat die meisten Arbeiten gemeinsam mit Hofmann ausgeführt.

¹⁾ Alle Werte gelten für konstanten Druck.

²⁾ A. a. O. S. 83 ff.

(Geschlossen den 26. Oktober 1911.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Optisch aktive Aminoxyde;

von *Jakob Meisenheimer*.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin.]

(Eingelaufen am 19. September 1911.)

Obwohl die üblichen Anschauungen über die Stereochemie des Stickstoffs das Auftreten spiegelbildisomerer Verbindungen vom Typus $\text{N a}_2\text{bcd}$ erwarten lassen, ist es bisher nicht gelungen, eine derartige Isomerie nachzuweisen.¹⁾ Auch Stickstoffverbindungen, welche an Stelle der beiden gleichen Radikale eine Doppelbindung enthalten, also $\text{N}(=\text{a})\text{bcd}$, bestehen im allgemeinen nur in einer Form; nach H. O. Jones²⁾ sind die *N-Methylpicolinium*-, *N-Methylchinolinium*- und *N-Benzylchinoliniumsalze* mit optisch aktiven Säuren nicht spaltbar. Dagegen läßt sich, wie schon früher³⁾ kurz mitgeteilt wurde, das *Methyläthylanilinoxyd* in zwei optisch isomeren Formen gewinnen. Ebenso verhalten sich alle bisher untersuchten Aminoxyde, nämlich das *Methyläthyl-β-naphthylaminoxyd* und ein cyclisches Aminoxyd, das *Kairolinoxyd*, wie in den folgenden Abhandlungen gezeigt werden wird.

Man darf demnach wohl annehmen, daß alle asymmetrischen Aminoxyde, also Substanzen mit einer *Stickstoff-Sauerstoffdoppelbindung* und drei verschiedenen Alkylradikalen, in zwei enantiomorphen Formen möglich sind, während die Alkylpyridinium- und Alkylchinoliniumverbindungen, d. h. Substanzen mit einer *Stickstoff-Kohlenstoffdoppelbindung*, nach den Versuchen von Jones offenbar nur in einer Form bestehen. Der Unterschied zwischen

¹⁾ Vgl. besonders H. O. Jones, Journ. Chem. Soc. 83, 1400 (1903).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 83, 1415 (1903); 91, 1821 (1907).

³⁾ J. Meisenheimer, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3966 (1908).

beiden Körperklassen dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß bei den letzteren Substanzen die Doppelbindung an Stelle zweier der *nicht ionisierbaren* Radikale steht, wogegen in den Aminoxyden *die den Säurerest bindende Valenz* zusammen mit einer der vier übrigen Wertigkeiten an der Doppelbindung sich beteiligt. Aus den früher¹⁾ entwickelten Anschauungen über die Konstitution der Ammoniumsalze läßt sich das verschiedene Verhalten beider Körpergruppen in dieser Hinsicht leicht ableiten.

In den letzten Jahren sind von O. Aschan²⁾ und ganz neuerdings von M. Scholtz³⁾ eine Anzahl isomerer Stickstoffverbindungen vom Typus N_2bcd beschrieben worden, deren Isomerie auf die räumliche Verteilung der Radikale um das Stickstoffatom zurückgeführt wird. Da indessen keine von diesen Substanzen bisher in optische Antipoden gespalten worden ist, was nach allen unseren Anschauungen über die Stereochemie des Stickstoffs zum mindesten bei einem Teil von ihnen möglich sein müßte, so sind wohl noch weitere Versuche zur Aufklärung der Natur dieser Verbindungen erforderlich.

I. Über das Methyläthylanilinoxyd;

von J. Meisenheimer und Martha Hoffheinz.

Das *Methyläthylanilinoxyd* liefert mit *d-Bromcamphersulfonsäure* ein Salz, welches durch Umkrystallisieren leicht in zwei Komponenten gespalten werden kann; schwerer löslich ist das *d-Bromcamphersulfonat der l-Base*. Aus der Mutterlauge läßt sich das leichter lösliche Salz der d-Base, am besten durch Auslesen der anders getarteten Krystalle, in reinem Zustande gewinnen. Bequemer aber gelingt die Isolierung der d-Base mit Hilfe von d-Weinsäure; das *d-Tartrat der d-Base* ist schwerer löslich als das der l-Base und läßt sich, namentlich

¹⁾ A. a. O., 3970.

²⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. **46**, 293 (1903).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2121 (1910); **44**, 480 (1911).

durch Umlösen aus Alkohol, leicht rein darstellen. Aus dem Bromcamphersulfonat bzw. Tartrat gewinnt man über die Pikrate die optisch aktiven Chloride von gleich großem, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen.

Das racemische Aminoxyd krystallisiert aus Benzol in farblosen Prismen, welche recht hygroskopisch sind, im Vakuum über Phosphorpentoxyd aber sehr rasch gewichtskonstant werden, ohne zu verwittern; die Analyse ergibt die Formel $(C_6H_5)(CH_3)(C_2H_5)NO$. Die aus den aktiven Chlorhydraten gewonnenen aktiven Oxyde verhalten sich durchaus gleichartig; sie krystallisieren ebenfalls wasserfrei, sind also ebenfalls *wahre Oxyde*.

Das Drehungsvermögen der Oxyde ist sehr stark vom Lösungsmittel abhängig; das molekulare Drehungsvermögen ist in 1–2 prozentiger wäßriger Lösung $\pm 24^\circ$, in ungefähr gleich konzentrierter Benzollösung $\pm 8^\circ$. Die Chlorhydrate drehen erheblich stärker: $[M]_D = \pm 40^\circ$ in verdünnter wäßriger Lösung.

Die Methyläthylanilinoxyde sind recht zersetzliche Substanzen; schon nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator riechen sie meist deutlich nach tertiärem Amin, bei längerem Aufbewahren zerfließen die Krystalle vollständig. Nach einigen Wochen beginnt dann eine erneute Krystallabscheidung, doch wurde dieser Vorgang nicht weiter untersucht.

Experimentelles.

Oxydation des Methyläthylanilins zu Methyläthylanilinoxyd.

40 g *Methyläthylanilin* werden mit 1600 ccm käuflicher 3 prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung bei 60 bis 70° 3 Tage lang sehr kräftig turbiniert, von einigen Flocken abfiltriert und mit zwei Drittel der Theorie Pikrinsäure in heiß gesättigter wäßriger Lösung gefällt. Als besonders vorteilhaft für die Oxydation erwies sich ein genaues Einhalten einer Temperatur von 69°; stets trat ein mehr oder weniger starker Nitrobenzolgeruch auf. Das Pikrat fällt zunächst ölig, wird jedoch schnell

krystallinisch. Ausbeute: 65—75 g (60—70 Proz. der Theorie).

Darstellung des r-Chlorids aus r-Pikrat.

30 g Pikrat werden in einem Scheidetrichter mit einem Gemisch von 70 ccm Nitrobenzol, 70 ccm Äther und 15 ccm konz. Salzsäure übergossen und anhaltend geschüttelt. Das Pikrat geht glatt in Lösung; um eine schnellere Trennung der Schichten zu erzielen, setzt man einige Kubikzentimeter Wasser zu, hebt die Nitrobenzol-Ätherschicht ab und wäscht sie noch zwei- bis dreimal mit etwa 3 ccm konz. Salzsäure nach. Die salzsaure Flüssigkeit wird öfters mit Äther ausgeschüttelt und auf diese Weise vollständig von Pikrinsäure und von Nitrobenzol befreit. Die Lösung bleibt schwach grünlich gefärbt; sie wird filtriert und unter vermindertem Druck bei 40—50° eingedampft, bis der anfänglich hinterbleibende Sirup nach weiteren 1—2 Stunden größtenteils zu Krystallen erstarrt. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus etwa 150 ccm Aceton erhält man rein weiße Krystalle vom Schmelzp. 124—126°. Die Ausbeute beträgt nach dem Verarbeiten der Mutterlauge, die von neuem im Vakuum eingedampft werden muß, 13 g, etwa 87 Proz. der Theorie.¹⁾

Zwecks Gewinnung der freien Base aus dem r-Chlorid setzt man zu der Lösung von 13 g r-Chlorid in wenig Wasser 11 g ($\frac{1}{2}$ Mol.) Bariumhydroxyd, in 80 ccm Wasser in der Wärme gelöst. Die von etwas Bariumcarbonat abfiltrierte, schwach gelblich gefärbte Lösung wird unter vermindertem Druck bei 40° bis zur reichlichen Abscheidung von Bariumchlorid eingedampft. Der Rückstand wird mit 100 ccm absolutem Alkohol übergossen und das Aminoxyd durch anhaltendes Rühren mit einem Glasstabe und eventuell vorsichtiges Erwärmen in Lösung gebracht. Ein nachträglicher Zusatz von 50 ccm Äther befördert die vollständige Abscheidung des Barium-

¹⁾ Analysen vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3972 (1908).

chlorids. Nach einigem Stehen wird die Alkohol-Ätherlösung vorsichtig von dem Bariumchlorid abgegossen, welches man dann noch zweimal mit je 50 ccm absolutem Alkohol und 25 ccm absolutem Äther auswäscht. Die erhaltenen Lösungen werden schnell (alle Operationen müssen unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt werden) abgesaugt und wiederum im Vakuum bis auf 10 ccm eingedampft. Als Rückstand hinterbleibt ein schwach gelblicher Sirup, den man mit wenig Alkohol in ein Krystallisierschälchen spült und im Vakuum-exsiccator über Phosphorpentoxyd, Schwefelsäure und Ätzkali weiter konzentriert. Nach ein bis zwei Tagen beginnt das *r*-Aminoxyd auszukrystallisieren, doch ist die Abscheidung erst nach ungefähr 8 Tagen beendet. Die sehr große Hygroskopizität und Zersetzlichkeit der Base erschwert das Umkrystallisieren außerordentlich, es gelingt nur bei peinlichstem Ausschluß aller Luftfeuchtigkeit durch aufgesetzte Chlorcalciumröhren und bei Anwendung absolut trockener Reagenzien. Man löst die erstarrte Masse in wenig über Phosphorpentoxyd destilliertem, thiophenfreiem Benzol und versetzt vorsichtig mit einigen Tropfen absoluten Äthers. Das Oxyd darf dabei nicht ölig fallen, sondern muß allmählich bei längerem Stehen in Eis auskrystallisieren. Die Krystalle werden dann sofort sehr rasch abgesaugt, mit einer Mischung von absolutem Benzol und absolutem Äther nachgewaschen und schleunigst in den Exsiccator gebracht. Die so gewonnenen Krystalle sind wasserfrei.

Eine Probe von 0,2723 g verlor beim Trocknen zur Gewichtskonstanz im wie oben beschickten, auf 0 mm evakuierten Exsiccator nur 0,0054 g an Gewicht. Die Analyse derartig getrockneter Substanz ergab folgendes Resultat:

0,2669 g gaben 0,7012 CO₂ und 0,2115 H₂O.

0,0976 g „ 7,8 ccm Stickgas bei 16,5° und 757 mm Druck.

	Ber. für C ₉ H ₁₃ ON	Gef.
C	71,48	71,65
H	8,69	8,86
N	9,26	9,22

Die Verbrennung muß sehr vorsichtig ausgeführt werden, da sich die Substanz dicht oberhalb des Schmelzpunktes heftig zersetzt, und dauert etwa 3 Stunden.

Das *r*-Methyläthylanilinoxyd ist außerordentlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigester, Benzol, unlöslich in Äther, es zerfließt an der Luft in wenigen Augenblicken und läßt sich auch im evakuierten Exsiccator nicht lange aufbewahren, da es sich alsbald unter Bildung von Methyläthylanilin und einer nicht genauer untersuchten, krystallisierbaren Substanz zersetzt.

Spaltung des r-Methyläthylanilinoxyds in seine optisch aktiven Komponenten.

Die Isolierung des *l*-Methyläthylphenylhydroxylammonium-*d*-bromcamphersulfonats erfolgt nach der früher¹⁾ gegebenen Vorschrift. Die Enddrehung wird meist durch zwei, stets durch drei bis vier Krystallisationen erreicht. Der Schmelzpunkt steigt dabei nicht immer auf den höchsten beobachteten Wert, 166—168°, sondern bleibt manchmal bei 164° stehen, doch zeigen auch diese etwas niedriger schmelzenden Präparate die richtige Drehung, nämlich $[\alpha]_D = +50^\circ$, $[M]_D = +233^\circ$.

0,1608 g gaben 0,2899 CO₂ und 0,0916 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₃ ON · C ₁₀ H ₁₅ O ₄ BrS	Gef.
C	49,35	49,20
H	6,06	6,37

0,2000 g brauchten 3,99 ccm Barytwasser (Faktor = 0,01089) zur Neutralisation (Indicator Phenolphthalein), ber. 3,97 ccm.

Aus den Mutterlaugen des Salzes der *l*-Base noch das *d*-Bromcamphersulfonat der *d*-Base in reinem Zustande zu isolieren, erwies sich als schwierig, weil die Mutterlaugen selbst beim Eindampfen im Vakuum sich leicht dunkel färben und verschmieren. Ohne größere Mühe gelingt dagegen die

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3973 (1908).

Reindarstellung der d-Base mit Hilfe des d-Tartrats:

18 g inaktives Chlorhydrat werden auf die oben beschriebene Weise in Base übergeführt, deren alkoholische Lösung im Vakuum etwas eingeengt und 12 g in absolutem Alkohol gelöste d-Weinsäure dazugegeben. Nach vorsichtigem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum hinterbleibt ein schwach gelblicher Sirup, der auf Zugabe von 10 ccm absolutem Alkohol nach mehrstündigem Stehen in Krystallen zu erstarren beginnt. Die abgeschiedene Krystallmasse (7,5 g) zeigt den Zersetzungspunkt 130°. Aus der Mutterlauge krystallisiert auch nach weiterem Eindampfen im Vakuum nichts mehr aus, sondern es hinterbleibt ein dunkler Sirup, der selbst bei wochenlangem Stehen nicht erstarrt.

0,3672 g der abgeschiedenen Krystalle, zu genau 20 ccm in Wasser gelöst, zeigten im 2 dem-Rohr bei Zimmertemperatur mit Natriumlicht: $\alpha_D = +0,98^\circ$. Daraus ergibt sich: $[\alpha]_D = +26,7^\circ$, $[M]_D = +80,3^\circ$.

Durch weiteres Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, worin das Tartrat sehr leicht löslich ist, steigt der Schmelzpunkt auf 134—135° (erhalten 6,2 g) und auch die Drehung geht noch etwas in die Höhe:

0,3455 g (unter gleichen Bedingungen untersucht): $\alpha_D = +0,94^\circ$, $[\alpha]_D = +27,2^\circ$, $[M]_D = +81,9^\circ$.

Die Konzentration ist auf die Drehung von sehr geringem Einfluß:

1,2529 g (wie oben): $\alpha_D = +3,41^\circ$, $[\alpha]_D = +27,2^\circ$, $[M]_D = +81,9^\circ$.

Erneutes Umkrystallisieren ändert weder den Schmelzpunkt noch die Drehung:

0,5258 g (wie oben): $\alpha_D = +1,43^\circ$, $[\alpha]_D = +27,2^\circ$, $[M]_D = +81,9^\circ$.

Das Tartrat ist außerordentlich leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Essigester. Die wäßrige Lösung zeigt saure Reaktion.

0,1242 g gaben 0,2360 CO₂ und 0,0697 H₂O.

Ber. für C ₉ H ₁₃ ON.C ₄ H ₆ O ₆		Gef.
C	51,83	51,82
H	6,31	6,42

Umwandlung in die aktiven Pikrate.

20 g d-Bromcampfersulfonat des l-Oxyds (13 g d-Tartrat des d-Oxyds) werden in 100 (50) ccm Wasser gelöst und mit einer heiß gesättigten Lösung von 10 g Pikrinsäure (etwas über ein Mol.) allmählich versetzt. Durch Kühlung ist dafür zu sorgen, daß die Temperatur 50° nicht übersteigt. Zunächst tritt eine gelbe milchige Trübung auf, die bei weiterem Pikrinsäurezusatz einem krystallinischen Niederschlage Platz macht. Die Ausbeute beträgt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 15 (16) g. Beide Pikrate schmelzen bei $147\text{--}148^{\circ}$ unter Dunkelfärbung.

Analyse des l-Pikrats:

0,1447 g gaben 19,5 ccm Stickgas bei 25° und 760 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_3\text{ON} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$		Gef.
N	14,74	14,88

Die Darstellung der aktiven Chloride

aus den aktiven Pikraten erfolgt genau nach der für die Umwandlung von r-Pikrat in r-Chlorid eingehaltenen Methode. Doch krystallisieren die aktiven Chloride nicht sogleich, sondern erst nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsiccator. Auch das Umkrystallisieren macht Schwierigkeiten, da diese Salze sehr hygroskopisch sind. Am besten löst man das rohe d- oder l-Chlorid in wenig Aceton und setzt dann tropfenweise absoluten Äther hinzu; beim Stehen des mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolbens in Eis bilden sich dann schöne, farblose Krystalle. Diese werden abgesaugt, mit wenig Aceton-Äthergemisch nachgewaschen und die Mutterlauge im Vakuum bei 40° wieder eingedampft. Der hinterbleibende, mit einigen Krystallen durchsetzte Sirup wird wieder in wenig Aceton gelöst, mit absolutem Äther gefällt usw. Schließlich bleibt eine dunkel gefärbte Mutterlauge; man erhält aus 30 g Pikrat 8—9 g (55—65 Proz. der Theorie) d- oder l-Chlorid.

Die aktiven Chloride sind in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich, unlöslich in Äther; beim Auf-

bewahren, auch im Vakuumexsiccator, färben sie sich dunkel und zersetzen sich schließlich völlig.

Die polarimetrischen Untersuchungen wurden unter den oben angegebenen Bedingungen ausgeführt:

0,2360 g l-Chlorid: $\alpha_D = -0,498^\circ$, $[\alpha]_D = -21,1^\circ$, $[M]_D = -40^\circ$.

0,4321 g l- „ $\alpha_D = -0,92^\circ$, $[\alpha]_D = -21,3^\circ$, $[M]_D = -40^\circ$.

0,2030 g d- „ $\alpha_D = +0,434^\circ$, $[\alpha]_D = +21,3^\circ$, $[M]_D = +40^\circ$.

0,7252 g d- „ $\alpha_D = +1,55^\circ$, $[\alpha]_D = +21,3^\circ$, $[M]_D = +40^\circ$.

Wie man sieht, sind auch hier die Konzentrationen innerhalb ziemlich weiter Grenzen ohne merkbaren Einfluß auf das spezifische Drehungsvermögen. Die Reinheit aller zu den obigen Versuchen angewandten Substanzproben wurde durch Analysen kontrolliert:

0,1868 g l-Chlorid verbrauchten 9,12 ccm Barytwasser (Faktor = 0,01089); ber. 9,15 ccm.

0,3862 g d-Chlorid brauchten 18,90 ccm Barytwasser; ber. 18,92 ccm.

Das d- und das l-Methyläthylanilinoxyd

werden aus den entsprechenden Chloriden dargestellt, wie für das inaktive Oxyd oben beschrieben ist. Wenn man von 5 g Chlorid ausgeht, ist die Base nach etwa acht Tagen vollkommen durchkrystallisiert. Wegen ihrer ungemeinen Hygroskopizität und großen Zersetzlichkeit gelingt ein Umkrystallisieren nur in den seltensten Fällen. Daher wurde immer schon das Rohprodukt für die polarimetrische Untersuchung und zur Verbrennung verwandt. Die Substanz wurde dazu stets im absoluten Vakuum über Phosphorpentoxyd und Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet, nachdem sie in einem mit Phosphorpentoxyd beschickten Kasten in das Schiffchen bzw. Meßkölbchen eingefüllt war. Die letztere Vorsichtsmaßregel erwies sich als absolut erforderlich, weil die Krystalle sonst beim Umfüllen so viel Wasser anzogen, daß bereits die Zersetzung begann, ehe Gewichtskonstanz erreicht war.

l-Oxyd:

0,1502 g gaben 0,3924 CO₂ und 0,1178 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₃ ON	Gef.
C	71,48	71,25
H	8,69	8,77

0,2694 g (in Wasser wie oben): $\alpha_D = -0,43^\circ$, $[\alpha]_D = -16,0^\circ$,
 $[M]_D = -24,1^\circ$.

0,3689 g (in über Phosphorpentoxyd destilliertem thiophen-
 freiem Benzol zu 20 ccm gelöst): $\alpha_D = -0,19^\circ$, $[\alpha]_D = -5,2^\circ$,
 $[M]_D = -8^\circ$.

Auf eventuell eintretende Racemisierung konnte nicht geprüft werden, da sowohl die benzolische wie die wäßrige Lösung sich über Nacht unter Trübung oder Dunkelfärbung zersetzen.

d-Oxyd:

0,1647 g gaben 0,4242 CO₂ und 0,1303 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₃ ON	Gef.
C	71,48	70,25
H	8,69	8,85

Die schlechten Analysenresultate sind darauf zurückzuführen, daß die Base beim Überführen ins Schiffchen zuviel Wasser anzog und sich schon zu zersetzen begann, ehe sie völlig gewichtskonstant geworden war.

0,3176 g (in Wasser wie oben): $\alpha_D = +0,51^\circ$, $[\alpha]_D = +16,1^\circ$,
 $[M]_D = +24^\circ$.

0,3286 g (in Benzol wie oben): $\alpha_D = +0,20^\circ$, $[\alpha]_D = +6,1^\circ$,
 $[M]_D = +9^\circ$.

Der Rest der Base wurde aus absolut trockenem Benzol unter tropfenweisem Zusatz von Äther umkrySTALLISIERt; das d-Aminoxyd krystallisierte in diesem Falle in schönen farblosen Tafeln aus.

0,1598 g gaben 0,4170 CO₂ und 0,1255 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₃ ON	Gef.
C	71,48	71,17
H	8,69	8,78

0,3644 g (in Benzol wie oben): $\alpha_D = +0,185^\circ$, $[\alpha]_D = +5,1^\circ$,
 $[M]_D = +8^\circ$.

II. Über das Methyläthyl- β -naphthylaminoxyd;

von J. Meisenheimer und Martha Hoffheinz.

Methyläthyl- β -naphthylamin läßt sich durch Oxydation mit Caroscher Säure leicht in das Oxyd verwandeln. Das letztere ist eine sehr schön krystallisierende Substanz, die 3 Mol. Krystallwasser enthält und an der Luft absolut nicht hygroskopisch ist. Es gelang nicht, dieses racemische Oxyd mit d-Bromcamphersulfonsäure in seine optischen Antipoden zu spalten. Der Zersetzungspunkt des d-Bromcamphersulfonats stieg zwar durch vier- bis sechsmaliges Umkrystallisieren aus Essigester-Äther allmählich von etwa 100° auf 135°; gleichzeitig erhöhte sich langsam auch die Drehung um einen geringen Betrag von anfänglich $[M]_D = + 273^\circ$ auf $+ 282^\circ$. Bei länger fortgesetztem Umkrystallisieren zeigten Schmelzpunkt und Drehungsvermögen keine weitere Änderung. Aber die aus dem Bromcamphersulfonat gewonnene Base und auch das Chlorhydrat waren so gut wie inaktiv. Als viel vorteilhafter erwies sich die Verwendung von Weinsäure. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des d-Tartrats erhält man schließlich ein konstant drehendes Salz, das *d-Methyläthyl- β -naphthylhydroxylammonium-d-tartrat*, vom Zersetzungsp. 135°, dessen $[M]_D + 107^\circ$ beträgt (für Weinsäure selbst ist $[M]_D = + 42^\circ$). In analoger Weise erhält man mit l-Weinsäure ein genau entsprechendes l-Base-l-tartrat mit $[M]_D = - 108^\circ$. Das Drehungsvermögen der aktiven Ionen errechnet sich daraus, in gleicher Weise ausgedrückt, zu $+ 65^\circ$, bzw. $- 66^\circ$. Die freien Basen drehen in verdünnter wäßriger Lösung erheblich schwächer ($[M]_D = + 38^\circ$, bzw. $- 39^\circ$). Die Drehung der Chlorhydrate entspricht innerhalb der Fehlergrenzen dem aus den Tartraten errechneten Wert, nämlich $[M]_D = 64,5^\circ$.

Experimentelles.

Da für die Darstellung des Äthyl- β -naphthylamins in der Literatur genaue Vorschriften nicht vorliegen, sei unser Verfahren kurz beschrieben:

*Äthyl- β -naphthylamin.*¹⁾

100 g β -Naphthylamin werden, in 300 ccm Alkohol gelöst, mit 85 g Äthylbromid 16 Stunden lang gekocht. Die abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, die Mutterlauge auf ein Drittel eingedampft und so noch eine zweite Fraktion Krystalle erhalten. Beide Fraktionen betragen zusammen etwa 75 g. Das Bromhydrat wird mit Natronlauge zerlegt, die Base mit Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Äthers mit 200 ccm Wasser und 25 ccm konz. Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt. Das letztere wird durch nochmaliges Umkrystallisieren aus 300 ccm Wasser völlig rein erhalten. Schmelzp. 234°. Die daraus durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base geht nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen mit Ätzkali im Vakuum von 10–12 mm bei 167° als hellgelbes, stark fluorescierendes Öl über. Ausbeute 35–40 g. Die weitere Umwandlung in *Methyläthyl- β -naphthylamin* erfolgt am besten nach der Vorschrift von A. Reychler²⁾, nur ist es nicht erforderlich, die Vereinigung des Äthyl- β -naphthylamins mit Methyljodid im Einschmelzrohr vorzunehmen; man erwärmt einfach das Gemisch beider Reagenzien unter Zusatz von wenig Methylalkohol vorsichtig auf dem Wasserbade, mäßigt die alsbald einsetzende Reaktion durch Kühlen mit Wasser und erwärmt zum Schluß noch 5 Minuten auf dem Wasserbade.

Methyläthyl- β -naphthylaminoxid.

Die Oxydation verläuft sehr glatt bei Verwendung von Caroscher Säure: 5 g Methyläthyl- β -naphthylamin werden mit 250 ccm Caroscher Säure³⁾ 3 Stunden lang

¹⁾ O. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 193 (1893).

²⁾ Bull. soc. chim. 27, 970 (1902).

³⁾ Dieselbe wurde nach der von E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1785 (1900) gegebenen Vorschrift dargestellt, doch gelang es nie, auch nur annähernd die dort angegebene Konzentration zu erlangen. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde durch Titration auf 2,5–3 g pro Liter festgestellt.

bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell turbinirt, wobei darauf zu achten ist, daß die Carosche Säure ganz kalt angewendet wird. Im Verlauf der Oxydation setzt sich an den Kolbenwandungen ein mehr oder weniger rötlich gefärbtes Öl ab, welches das Sulfat des Methyläthyl- β -naphthylaminoxyds darstellt. Ohne darauf Rücksicht zu nehmen, übersättigt man die Reaktionsflüssigkeit mit starker Natronlauge. Das Oxyd scheidet sich zunächst ölig ab, verwandelt sich aber in wenigen Minuten in flimmernde Blättchen, welche aus Essigester in schönen, farblosen, krystallwasserhaltigen Schuppen krystallisieren. Ausbeute 4 g.

r-Methyläthyl- β -naphthylaminoxyd ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Essigester, kaum in Benzol, gar nicht in Äther. Es ist durchaus nicht hygroskopisch und wird am besten im verschlossenen Stöpselgläschen aufbewahrt, da es beim Stehen im Exsiccator Krystallwasser abgibt und zerfließt. Das Oxyd schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 70° und zersetzt sich lebhaft dicht oberhalb des Schmelzpunkts.

0,1337 g gaben 0,2989 CO_2 und 0,1003 H_2O .

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON} + 3\text{H}_2\text{O}$.		Gef.
C	61,17	60,97
H	8,24	8,39

Spaltungsversuche mit d-Bromcamphersulfonsäure.

17,5 g Oxyd wurden mit der berechneten Menge d-Bromcamphersulfonsäure in absolut alkoholischer Lösung (200 ccm) zusammengegeben. Nach Zusatz von 400 ccm absolutem Äther zu der tiefroten Flüssigkeit krystallisierte etwa die Hälfte des Bromcamphersulfonats aus. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Essigester stieg der Zersetzungspunkt dieses Salzes auf 135° , wiederholtes weiteres Umkrystallisieren erhöhte ihn nicht mehr. Gleichzeitig wuchs auch das Drehungsvermögen $[\text{M}]_{\text{D}}$ von $+273^{\circ}$ auf $+282^{\circ}$ an (0,512 g, in Wasser zu 20 ccm gelöst, drehten im 2 dcm-Rohr bei Zimmertemperatur

+ 2,82°, also $[\alpha]_D = + 55,1^\circ$ und $[M]_D = + 282^\circ$; darüber hinaus konnte auch durch mehrmaliges weiteres Umkrystallisieren das Drehungsvermögen nicht gesteigert werden. Das Salz krystallisiert aus Essigester in wohl ausgebildeten Nadeln, die in absolutem Alkohol leicht, in Wasser schwer, in Äther nicht löslich sind. Im Exsiccator hält es sich längere Zeit unverändert, während es sich an der Luft rasch rot färbt.

0,1379 g gaben 0,2726 CO₂ und 0,0744 H₂O.

Ber. für C ₁₃ H ₁₅ ON.C ₁₀ H ₁₅ O ₄ BrS		Gef.
C	53,91	53,91
H	5,86	6,03

0,2488 g verbrauchten 4,88 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge (Indicator Phenolphthalein); ber. 4,86 ccm.

Die wie unten auf dem Umwege über das Pikrat aus diesem Bromcamphersulfonat gewonnene Base besaß dieselbe Zusammensetzung wie die inaktive Base:

0,1380 g gaben 0,3094 CO₂ und 0,1008 H₂O.

Ber. für C ₁₃ H ₁₅ ON + 3H ₂ O		Gef.
C	61,17	61,15
H	8,24	8,17

Das Drehungsvermögen war minimal (0,1960 g, in absolutem Alkohol zu 5 ccm gelöst, drehten im 2 dm-Rohr nur + 0,08°, also $[\alpha]_D = + 1^\circ$, $[M]_D = + 2,5^\circ$); trotzdem dürfte man eine in geringem Umfange eingetretene Spaltung anzunehmen haben, da die Beobachtungen beim Umkrystallisieren des Bromcamphersulfonats wohl kaum durch die von F. St. Kipping¹⁾ aufgefundenen Isomeriemöglichkeiten der Bromcamphersulfonsäure selbst zu erklären sind.

Spaltung mit Weinsäure.

Von mehreren in analoger Weise durchgeführten Versuchen sei einer beschrieben: 28,3 g Oxyd wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit der theoretischen Menge d-Weinsäure (16,6 g) in 150 ccm absolutem

¹⁾ Proc. chem. Soc. 21, 124 (1905); Journ. chem. Soc. 87, 628 (1905).

Alkohol versetzt. Ein kleiner sofort ausfallender Niederschlag wurde abfiltriert und aus dem Filtrat das Tartrat mit 150 ccm absolutem Äther ausgefällt. Es fiel zunächst ölig, erstarrte dann jedoch bald nach Zugabe eines Impfkristalls, der durch Kratzen einer mit Eis gekühlten Probe leicht zu erhalten ist. Die Abscheidung war so gut wie quantitativ. Die Krystalle wurden aus 450 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz von so viel (200 ccm) absolutem Äther umkrystallisiert, daß gerade noch keine ölige Trübung entstand. Am nächsten Tage waren 8,7 g (I), zum Teil in schönen Krystallen, herausgekommen: Eine polarimetrische Untersuchung hatte folgendes Resultat:

0,2144 g, in Wasser zu 5 ccm gelöst, drehten im 2 dem-Rohr bei Natriumlicht und Zimmertemperatur $+ 2,00^\circ$, also $[\alpha]_D = + 23^\circ$, $[M]_D = + 82^\circ$.

Der Schmelzpunkt lag unscharf gegen $130\text{--}135^\circ$, der Zersetzungspunkt bei 135° , beide änderten sich durch weiteres Umkrystallisieren nicht.

8,5 g von I. wurden aus 250 ccm absolutem Alkohol und 160 ccm absolutem Äther umgelöst; erhalten 3,8 g sehr schön ausgebildete, warzenförmig angeordnete Nadelchen (Ia).

0,1274 g (in 5 ccm Wasser wie oben): $\alpha_D = + 1,56^\circ$, $[\alpha]_D = + 30,6^\circ$, $[M]_D = + 107,2^\circ$.

3,7 g von Ia, aus 100 ccm absolutem Alkohol und 60 ccm absolutem Äther umkrystallisiert, gaben noch 2,5 g Substanz (Ib).

0,0834 g (wie oben): $\alpha_D = + 1,025^\circ$, $[\alpha]_D = + 30,7^\circ$, $[M]_D = + 107,8^\circ$.

Von dieser Fraktion wurden 0,5 g nochmals aus 20 ccm absolutem Alkohol und 20 ccm Äther umgelöst; die daraus erhaltenen 0,14 g wurden polarimetrisch untersucht:

0,1393 g (wie oben): $\alpha_D = + 1,70^\circ$, $[\alpha]_D = + 30,5^\circ$, $[M]_D = + 106,9^\circ$.

Augenscheinlich war also schon die Krystallisation Ia ganz rein.

Aus der Mutterlauge von I krystallisierten nach Zusatz von 250 ccm absolutem Äther, auf welchen noch keine ölige Trübung erfolgte, weitere 17,5 g Tartrat (II) aus, deren molekulares Drehungsvermögen nur $+11^{\circ}$ betrug. Da die Drehung der d-Weinsäure selbst mit $+42^{\circ}$ in Rechnung zu setzen ist, so bestand also dieses Salz aus einem Gemisch, in welchem das Salz der l-Base beträchtlich überwog. Eine Reindarstellung des letzteren gelang jedoch nicht, sondern bei erneutem Umkrystallisieren reicherte sich langsam wieder das Salz der d-Komponente an. Um die l-Komponente in reinem Zustande zu gewinnen, war die Verwendung von l-Weinsäure erforderlich. Als Ausgangsmaterial für diesen Versuch dienten 5 g d-Tartrat von $[M]_D = +14^{\circ}$. Dieses wurde zunächst über Pikrat (siehe unten) und Chlorhydrat in die freie Base umgewandelt. 2,7 g von dieser wurden, genau wie es für das d-Tartrat beschrieben ist, in absolut alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge l-Weinsäure in das l-Tartrat übergeführt. Nach Zusatz von 100 ccm absolutem Äther krystallisierten als erste Fraktion 2,7 g aus.

0,1065 g (wie oben): $\alpha_D = -0,90^{\circ}$, $[\alpha]_D = -21^{\circ}$, $[M]_D = -74^{\circ}$.

Der Rest wurde aus 30 ccm absolutem Alkohol und 3 ccm absolutem Äther umkrystallisiert. Ausbeute 1,5 g.

0,1088 g (wie oben): $\alpha_D = -1,21^{\circ}$, $[\alpha]_D = -28^{\circ}$, $[M]_D = -98^{\circ}$.

Die übrigbleibenden 1,4 g wurden aus 20 ccm absolutem Alkohol und 2 ccm Äther umgelöst, die daraus erhaltene Fraktion zeigte das für reines l-Salz zu erwartende Drehungsvermögen:

0,1270 g (wie oben): $\alpha_D = -1,56^{\circ}$, $[\alpha]_D = -30,7^{\circ}$, $[M]_D = -107,8^{\circ}$.

Beide Tartrate besitzen genau dieselben Eigenschaften. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $132-135^{\circ}$, mit Zersetzung bei 135° . Die Lösungen sind sehr zersetzlich, was die Aufarbeitung der

Mutterlaugen recht erschwert, da diese sich selbst beim Eindampfen im Vakuum dunkel färben und verschmieren.

0,0993 g gaben 0,2111 CO_2 und 0,0542 H_2O .

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$		Gef.
C	58,12	57,98
H	5,98	6,10

Darstellung der d-Base.

0,6 g *d-Base-d-tartrat* werden in wenig Wasser gelöst und allmählich unter Eiskühlung mit einer warmen Pikrinsäurelösung versetzt, bis auf weiteren Zusatz keine ölige Trübung mehr erfolgt. Das Pikrat fällt auch hier zunächst ölig, um dann rasch fein krystallinisch zu werden. Es ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Nitrobenzol und in Alkohol, aus dem es in kleinen Krystallen auskrystallisiert. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 118—119°; als Krystallisationsmittel eignet sich am besten Methylalkohol.

0,1484 g gaben 17,7 ccm Stickgas bei 25,5° und 753 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$		Gef.
N	13,02	13,08

Das Pikrat wird mit Wasser ausgewaschen, noch feucht in 4 ccm Nitrobenzol gelöst, mit 4 ccm Äther und 2 ccm konz. Salzsäure versetzt und im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Das Nitrobenzol wird noch mehrmals mit wenigen Kubikzentimetern starker Salzsäure ausgewaschen und die salzsaure Lösung des Chlorhydrats nach Zusatz von etwas Wasser durch Schütteln mit Äther von Pikrinsäure und Nitrobenzol völlig befreit. Aus der sauren Flüssigkeit gewinnt man die freie Base durch sehr vorsichtiges Übersättigen mit Natronlauge unter Eiskühlung. Die Base krystallisiert sofort rein weiß aus in schönen flimmernden Nadelchen, die in kaltem Essigester aufgenommen und mit absolutem Äther wieder ausgefällt werden. Man erhält so 0,35 g.

0,1036 g gaben 0,2316 CO_2 und 0,0776 H_2O .

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON} + 3\text{H}_2\text{O}$		Gef.
C	61,17	60,97
H	8,24	8,38

0,1012 g (in 5 ccm Wasser wie oben): $\alpha = + 0,60^\circ$, $[\alpha]_D = + 14,8^\circ$, $[M]_D = + 38^\circ$.

0,0602 g, in 2,5 ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 5 ccm aufgefüllt; sonst wie oben: $\alpha_D = + 0,61^\circ$, $[\alpha]_D = + 25^\circ$, $[M]_D$ (für Chlorhydrat) $= + 64,5^\circ$.

Das *aktive d-Oxyd* schmilzt bei $67-70^\circ$ und zeigt überhaupt dieselben Eigenschaften wie das inaktive Oxyd.

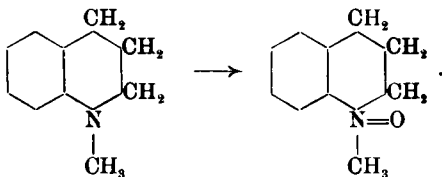
Das *l-Oxyd* wird aus dem l-Tartrat genau in der gleichen Weise wie die d-Base erhalten und gleicht derselben in jeder Hinsicht.

0,0810 g (in 5 ccm Wasser wie oben): $\alpha_D = - 0,50^\circ$, $[\alpha]_D = - 15,4^\circ$, $[M]_D = - 39^\circ$.

III. Über das Kairolinoxyd;

von J. Meisenheimer und Jacob Dodonow.

Die Spaltung asymmetrischer Ammoniumbasen mit cyclisch gebundenem Stickstoff stößt erfahrungsgemäß auf Schwierigkeiten. Es war daher von Interesse, auch ein solches Aminoxyd zu untersuchen. Als Ausgangsmaterial wählten wir das *N-Methyltetrahydrochinolin* oder *Kairolin*. Dieses läßt sich durch Wasserstoffsuperoxyd leicht in das entsprechende Oxyd umwandeln:



Die Spaltung des *Kairolinoxyds* in die optisch aktiven Komponenten gelingt überraschend glatt und vollständig. Durch aufeinanderfolgende Anwendung von d-Weinsäure und d-Bromcamphersulfonsäure kann man sowohl die d- wie die l-Base mit etwa 80 Proz. Ausbeute in reinem Zustande erhalten. Die Darstellung der freien Base vollzieht sich auch hier am besten über die Pikrate und Chlorhydrate. Das inaktive Kairolinoxyd krystallisiert wasserfrei, während die aktiven Basen je eine Molekel

Krystallwasser enthalten, welches im absoluten Vakuum über Phosphorpentoxyd in wenigen Tagen abgegeben wird.

Das Drehungsvermögen der enantiomorphen Kairolinoxyde und ihrer Salze ist ziemlich groß; für die Chlorhydrate wurde das molekulare Drehungsvermögen zu $\pm 89^\circ$, für die freien Oxyde zu $\pm 45^\circ$, beides in verdünnter wäßriger Lösung gefunden. Noch stärker drehen die wasserfreien Oxyde in Benzollösung; es ergab sich $[M]_D = +134$ bzw. -137° . Die gefundenen Werte sind zweifellos Endwerte. Es geht dies einerseits aus der Gleichheit der gefundenen Zahlen für die beiden Antipoden, andererseits daraus hervor, daß durch erneutes Umkrystallisieren des Tartrats oder Bromcamphersulfonats die Schmelzpunkte und Drehungswerte nicht mehr gesteigert werden konnten. Die beobachtete kleine Differenz in der Drehung der aktiven Basen in Benzollösung erklärt sich ungezwungen durch die große Hygroskopizität und Zersetzlichkeit dieser Körper in wasserfreiem Zustande. Die Erscheinung der Autoracemisation war weder bei den Oxyden selbst noch bei ihren Salzen zu beobachten. Die Drehung änderte sich binnen 2—3 Tagen nicht, nachher trat Zersetzung und Dunkelfärbung ein, so daß eine erneute Ablesung unmöglich wurde.

Verhalten des Kairolinoxyds gegen Methyljodid und Dimethylsulfat.

Trimethylaminoxyd addiert leicht Methyljodid unter Bildung von *Trimethylmethoxylammoniumjodid*, $N(CH_3)_3(OCH_3)J$; eine entsprechende Verbindung der aromatischen Reihe herzustellen ist bisher nicht gelungen. E. Bamberger und F. Tschirner¹⁾ haben vergeblich versucht, Methyljodid an *Dimethylanilinoxyd* zu addieren; es entstanden lediglich Zersetzungsprodukte verschiedenster Art. Ähnliche Versuche sind im hiesigen Laboratorium unter Verwendung von Dimethylsulfat ausgeführt worden; es er-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1882 (1899).

folgt auch in diesem Falle stürmische Reaktion, das einfache Additionsprodukt aber läßt sich nicht isolieren, auch dann nicht, wenn man die Reaktion durch Verdünnungsmittel (Benzol) mäßigt.

Trotz dieser wenig ermutigenden Erfahrungen schien es uns der Mühe wert, den Versuch mit dem *Kairolinoxyd* zu wiederholen. Denn es war immerhin nicht ausgeschlossen, daß die Stellung des Stickstoffatoms im Kern eine größere Beständigkeit des zu erwartenden quaternären Methoxylamins zur Folge hatte. Das Ergebnis rechtfertigte indessen diese Erwartung nicht.

Beim Zusammenbringen von Kairolinoxyd und Methyljodid ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels tritt eine heftige Reaktion ein, die von Jodabscheidung begleitet ist. Verdünnt man mit Methylalkohol, so erhält man in erster Linie ein im Methylalkohol unlösliches, schön krystallisiertes, permanganatähnliches Produkt, ein *Perjodid des Kairolinoxyds* (siehe unten). In der Mutterlauge findet sich *Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid*, durch Anlagerung von Methyljodid an während der Reaktion gebildetes Kairolin entstanden, ferner *das Jodhydrat des Kairolins und des Kairolinoxyds*. Die Produkte entsprechen also im allgemeinen den von Bamberger und Tschirner beim Dimethylanilinoxyd beobachteten, doch konnte Formaldehyd bei unseren Versuchen nicht aufgefunden werden.

Das *Perjodid des Kairolinoxyds* ist anders zusammengesetzt als das des Dimethylanilinoxyds. Während bei diesem anderthalb Atome Jod auf eine Molekel Base kommen, enthält jenes 2 At. Jod auf eine Molekel Kairolinoxyd, es entspricht also der Formel $C_{10}H_{13}ON \cdot J_2$.

Die übrigen Reaktionsprodukte wurden mit Hilfe der Pikrate charakterisiert. Dabei stellte sich heraus, daß das *Kairolinpikrat* 11° höher schmilzt als in der Literatur angegeben ist.

Aktives Kairolinoxyd reagiert mit Methyljodid in genau der gleichen Weise; von Interesse ist dabei ledig-

lich die Tatsache, daß das zurückgebildete Kairolin optisch inaktiv war. Dies Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Resultaten, die von anderen Forschern bei Versuchen, Verbindungen mit dreiwertigem Stickstoff in optisch aktiver Form zu erhalten, erzielt wurden.

Die *Reaktion mit Dimethylsulfat* verläuft, abgesehen natürlich von der Bildung des Perjodids, sehr ähnlich. Isolieren lassen sich auch hier wieder die Salze des Dimethyltetrahydrochinoliniumhydroxyds, des Kairolins und des Kairolinoxyds.

Experimentelles.

Das zur Darstellung des Kairolins erforderliche

Chinolinjodmethylat.

wird am besten durch Zusammengeben von Chinolin und Methyljodid in alkoholischer Lösung bereitet. 200 g Chinolin werden in 240 ccm 90 prozentigem Alkohol gelöst und allmählich mit 240 g Methyljodid versetzt. Die Mischung färbt sich zuerst gelb, dann rot und erwärmt sich ziemlich stark, so daß es nötig ist, zur Mäßigung der Reaktion das Gefäß mit Wasser zu kühlen. Nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung hellgelber Krystalle aus der dunkelroten Flüssigkeit; die Krystallisation ist erst nach 4—5 Tagen beendet. Die Ausbeute beträgt über 400 g, etwa 90 Proz. der Theorie. Die Krystalle schmelzen bei 72° und stellen die *Verbindung des Chinolinjodmethylats mit einer Molekel Krystallwasser*¹⁾ dar. Sie verlieren im Vakuum genau die einer Molekel Wasser entsprechende Gewichtsmenge und schmelzen dann bei $144,5^{\circ}$ (von 133° ab Sintern).

Läßt man die Bildung des Chinolinjodmethylats in trockner Benzollösung²⁾ vor sich gehen, so erhält man eine Benzolverbindung: in einem Kölbchen mit Rückflußkühler werden 10 g Chinolin in 15 ccm über Phos-

¹⁾ W. Marckwald und E. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1884 (1900).

²⁾ H. Decker, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2275 (1900).

phorpentoxyd getrocknetem und destilliertem Benzol gelöst und dazu allmählich 14 g Methyljodid hinzugegossen. Nach wenigen Minuten erscheinen in der Flüssigkeit gelbe, feinpulvrige Kryställchen (zweckmäßig kühlt man von außen mit Wasser), und nach einigen Stunden ist alles zum Brei erstarrt. Nach 9—10 Tagen wird die Masse mit etwas absolutem Benzol angerührt, abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen.

Zwischen Filtrierpapier unter einem Druck von 200 Atmosphären abgepreßt, schmelzen diese Krystalle nicht scharf bei 133°, sie sind rein gelb gefärbt und enthalten eine Molekel Krystallbenzol:

1,1824 g verloren beim Erhitzen im Toluolbade 0,1410 g.

0,4094 g verbrauchten 13,35 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat.

Ber. für $C_{10}H_{10}NJ \cdot \frac{1}{2}C_6H_6$		Gef.
J	40,96	41,40
$\frac{1}{2}C_6H_6$	12,58	11,92

Das Krystallbenzol wird zum Teil schon beim Waschen mit Äther abgegeben; dabei färben sich die Krystalle orange und schmelzen dann zwischen 133° und 144°.

Bei der *Reduktion des Chinolinjodmethyllats*¹⁾ mit Zinn und Salzsäure erwies es sich als vorteilhaft, nicht mit der gleichen, sondern mit der doppelten Gewichtsmenge Zinn zu reduzieren und selbstverständlich auch die Salzsäuremenge entsprechend zu erhöhen. Durch diese Änderung gelang es die Ausbeute auf 65—70 Proz. der Theorie an reinem, unter 8,5 mm Druck bei 112° siedendem Kairolin zu steigern.

Oxydation des Kairolins zu Kairolinoxyd.

50 g Kairolin werden $4\frac{1}{2}$ Tage lang mit 1160 ccm 3prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung bei 60—65° turbiniert, die Lösung von einigen Flocken und von unverändertem Kairolin durch ein Faltenfilter abfiltriert und die bräunlich gefärbte fluorescierende Flüssigkeit

¹⁾ A. Feer und W. Königs, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2388 85).

mit Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wird mit 32 g konz. Salzsäure (etwas weniger als einem Mol) versetzt und in zwei Portionen im Vakuum bei 40—50° eingedampft, wobei zum Schluß eine lebhafte Gasentwicklung zu bemerken ist und starker Geruch nach Chlor auftritt. Nach Zusatz von einigen Tropfen Alkohol zu dem farblosen Sirup erfolgt meist beim Reiben von selbst Krystallisation, eventuell impft man mit einigen Kryställchen des wie unten bereiteten Chlorhydrats. Der Krystallbrei wird mit Aceton angerieben und abgesaugt. Die Ausbeute beträgt 27 g fast farbloser Krystalle vom Zersetzungsp. 142—143°; aus der Mutterlauge erhält man weitere 5 g, die ein wenig gefärbt sind und 3° niedriger schmelzen. Die hinterbleibende Lösung wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Pikrinsäure gefällt; man erhält noch 9 g Pikrat vom Schmelzp. 121°.

Das bei der Oxydation unverändert gebliebene Kairolin wird auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, mit Äther aufgenommen und überdestilliert; man gewinnt 16,5 g zurück. Die Ausbeute beträgt demnach nach Abzug des wiedererhaltenen Kairolins 80 Proz. der Theorie.

Das Chlorhydrat ist nicht lange haltbar; will man es nicht sofort weiterverarbeiten, so ist es zweckmäßiger, nach beendeter Oxydation nicht direkt das Chlorhydrat darzustellen, sondern das viele Monate lang unverändert haltbare *Pikrat*. Zu diesem Zwecke fällt man die ausgeätherte Oxydationsflüssigkeit, die das Kairolinoxyd enthält, mit einer heiß gesättigten wäßrigen Lösung von etwas weniger als der berechneten Menge Pikrinsäure. Das Pikrat scheidet sich als gelber, krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen unter Grünfärbung und Zersetzung bei 122° schmilzt (bei 123° lebhafte Gasentwicklung).

Das Pikrat ist schwer löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol, leichter in heißem Alkohol. 1,5 g Pikrat lieferten, aus 35 ccm absolutem Alkohol um-

krystallisiert, 1,35 g feiner, bräunlichgelber Nadeln von unverändertem Schmelzpunkt.¹⁾

0,1328 g gaben 17,6 ccm Stickgas bei 25° und 743 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_{13}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$	Gef.
N	14,33
	14,37

Zur *Umwandlung des Pikrats in das Chlorid* werden 10 g r-Hydroxylkairoliniumpikrat in einem kleinen Scheidetrichter mit 17 g Nitrobenzol übergossen. Dabei geht der größte Teil des Pikrats in Lösung, man setzt noch 4 ccm konz. Salzsäure (etwas mehr als Theorie) zu und schüttelt anhaltend. Die im Nitrobenzol schwimmenden Tropfen der salzsauren Lösung setzen sich besser ab, wenn man etwas Äther hinzufügt. Das Nitrobenzol wird abgehoben und noch zweimal mit je 2 ccm konz. Salzsäure nachgewaschen, wobei ein weiterer Zusatz von Äther nötig ist. Durch nachfolgendes wiederholtes Ausschütteln mit Äther werden Nitrobenzol und Pikrinsäure vollständig entfernt. Andererseits wird, um Verluste an Chlorid zu vermeiden, der Waschäther jedesmal mit 1—2 ccm halbkonz. Salzsäure nachgewaschen. Die rötlich gefärbte Chloridlösung wird filtriert und unter vermindertem Druck bei 40—50° zum Sirup eingedampft. Zur möglichststen Entfernung der Salzsäure bleibt der Kolben mit der Substanz über Nacht im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd stehen. Dabei erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Zusatz von einigen Tropfen absoluten Alkohol und sehr viel Aceton beschleunigt die Krystallisation; durch mehrmaliges Auswaschen mit Aceton werden die Krystalle ganz farblos. Die Ausbeute beträgt nach Verarbeitung der Mutterlauge, die von neuem im Vakuum einzudampfen ist, 4,25 g (etwa 85 Proz. der Theorie).

Die erste Fraktion schmilzt unter Zersetzung bei 142°, die aus der Mutterlauge gewonnene 2° tiefer. Das

¹⁾ Es kam gelegentlich vor, daß der Schmelzpunkt des Pikrates beim Umkrystallisieren auf 114° sank.

Chlorid läßt sich aus warmem absolutem Alkohol umkrystallisieren, färbt sich dabei aber rötlich, wenn man die alkoholische Lösung kocht, sogar ziemlich intensiv. Ganz farblose Krystalle erhält man durch Auflösen der Substanz in kaltem Alkohol und allmähliches Ausfällen mit Aceton oder Äther. Das Chlorhydrat hält sich am besten im evakuierten Exsiccator; beim Stehen im geschlossenen Glas dagegen zersetzt es sich nach einigen Wochen, manchmal schon nach wenigen Tagen.

0,1290 g gaben 0,2863 CO₂ und 0,0850 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ ON.HCl	Gef.
C	60,30	60,53
H	7,03	7,32

Der Schmelzpunkt liegt bei 144°.

Mit *Platinchloridchlorwasserstoffsäure* bildet es ein schwer lösliches *Doppelsalz*: zu einer Lösung von 0,3 g Chlorid in 2—3 ccm Wasser wird ein Tropfen konz. Salzsäure und 3 ccm einer 10 prozentigen alkoholischen Lösung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure ($\frac{1}{2}$ Mol.) zugesetzt. Dabei fällt ein zum Teil amorpher, zum Teil fein krystallinischer gelber Niederschlag aus. Dieser wird sofort abfiltriert; aus der Mutterlauge scheiden sich langsam schön ausgebildete, orange gefärbte Krystalle ab, die bei 153° unter Zersetzung schmelzen.

0,1273 g gaben 0,0336 Pt.

	Ber. für (C ₁₀ H ₁₃ NOH) ₂ PtCl ₆	Gef.
Pt	26,49	26,40

Die oben erwähnten gelben Krystalle der ersten Fraktion zeigen den Zersetzungspunkt 177°. Beim Aufbewahren färben sie sich allmählich orange, wobei der Schmelzpunkt rasch sinkt. Worauf der Unterschied beider Salze beruht, wurde nicht untersucht.

Darstellung des r-Kairolinoxyds aus dem Chlorhydrat.

Die Methode schließt sich aufs engste an die früher für die Gewinnung des Methyläthylanilinoxyds (Seite 120) gegebene Vorschrift an. Der nach dem Verdampfen der

alkoholisch-ätherischen Rohlösung des Oxyds hinterbleibende Sirup erstarrt, wenn man 10—12 g r-Chlorid verarbeitet hat, nach kurzem Stehen im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd zu einer fast farblosen Krystallmasse. Nach etwa 20 stündigem Verweilen im Exsiccator wird dieselbe in 10 ccm absolutem Benzol in der Wärme gelöst und mit 3—4 ccm absolutem Äther versetzt. Die Base scheidet sich in schön ausgebildeten, farblosen Krystallen ab. Diese werden nach dem Abgießen der Mutterlauge durch Dekantieren mit einem Benzol-Äthergemisch — mit allmählich zunehmendem Gehalt an letzterem — und schließlich mit Äther mehrmals nachgewaschen, abgesaugt und rasch in den Exsiccator gebracht. Der Äthergehalt darf nur sehr allmählich steigen, und der Kolben muß immer mit einem Kork und daraufgesetztem Chlorcalciumrohr verschlossen werden, da sonst die Base ölig fällt.

Das *Kairolinoxyd* ist außerordentlich leicht löslich in Alkohol und Wasser; es zerfließt sehr schnell an der Luft, läßt sich aber im evakuierten Exsiccator einige Zeit aufbewahren. Nach 1—2 wöchigem Stehen färbt es sich rosa, riecht nach Kairolin und verschmiert langsam. Durch wiederholtes Eindampfen der Mutterlauge und Umkrystallisieren des erstarrten Rückstandes aus einem Benzol-Äthergemisch können im ganzen 7—7,5 g Base (etwa 65 Proz. der Theorie) aus 12 g Chlorhydrat gewonnen werden.

Das Oxyd schmilzt unter Dunkelfärbung und Zersetzung bei 124°, doch dürfte diese Angabe wohl zu niedrig sein, da es trotz aller Vorsichtsmaßregeln nicht gelingt, eine geringe Wasseranziehung beim Einfüllen ins Schmelzpunktsröhrchen zu vermeiden.

Zur Analyse blieben die Krystalle 2 Tage im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd stehen, dann wurde ein Teil davon in einem Kasten, in welchem die Luft mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet war, schnell zerrieben und in ein Schiffchen gebracht. Dieses

wurde in einem Stöpselwägegläschen im absoluten Vakuum über Phosphorpentoxyd einige Tage aufbewahrt, bis die Substanz Gewichtskonstanz erreicht hatte.

0,1462 g gaben 0,3938 CO₂ und 0,1053 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ ON	Gef.
C	73,62	73,46
H	7,97	8,05

In der Voraussetzung, daß die inaktive Base in Übereinstimmung mit den unten beschriebenen optisch aktiven Basen auch mit einer Molekel Krystallwasser krystallisiere, wurden die Krystalle des racemischen Kairolinoxyds auch nach nur ganz kurzem Trocknen analysiert. Es fanden zu diesem Zwecke frisch dargestellte, besonders schön ausgebildete Krystalle Verwendung, welche sofort nach der Abtrennung von der Mutterlauge 5 Minuten lang im evakuierten Exsiccator über konz. Schwefelsäure stehen blieben und dann sogleich analysiert wurden; auch diese Probe erwies sich als wasserfrei.

0,2919 g gaben 0,7773 CO₂ und 0,2096 H₂O.

0,1295 g „ 9,7 ccm Stickgas bei 23° und 762 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ ON	Gef.
C	73,62	72,62
H	7,97	8,03
N	8,61	8,42

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ ON + H ₂ O	
C	66,30	H 8,28

Die Verbrennung nimmt sehr lange Zeit in Anspruch, da die nach der anfänglichen stürmischen Zersetzung zurückbleibende Kohle außerordentlich schwierig verbrennt.

Spaltung des r-Kairolinoxyds in seine optisch aktiven Komponenten.

Darstellung des d-Hydroxylkairolinium-d-bromcampher-sulfonats.

Zu der Lösung von 20 g inaktivem Chlorid in wenig Wasser wird so lange eine wäßrige Lösung von brom-

camphersulfonsaurem Silber hinzugesetzt, bis keine Silberchloridabscheidung mehr erfolgt (die Theorie erfordert 43 g). Die filtrierte Lösung wird im Vakuum bei 40 bis 50° eingedampft. In dem Maße, wie die Konzentration steigt, fällt das Bromcamphersulfonat des Kairolinoxyds in schwach rosa gefärbten Krystallen aus, die jedesmal nach dem Erkalten in Fraktionen abgesaugt werden. Die weitere Reinigung geschieht durch fraktionierte Krystallisation, die im folgenden an einem Beispiel beschrieben ist:

Die erste Fraktion betrug 29,5 g vom Zersetzungspunkt 120°, die zweite Fraktion 12 g vom Zersetzungspunkt 130°, die dritte Fraktion 2,7 g vom Zersetzungspunkt 127° (Gesamtausbeute 93 Proz. der Theorie).

Die erste Fraktion wurde wie folgt umkrystallisiert:

		Ausbeute	Zers.
1.	29,5 g aus 23 ccm Alkohol + 2 ccm Wasser:	24,5 g	134°
2.	24,5 g „ 22 „ „	: 19,2 g	138°
3.	19,2 g „ 22 „ „ + 2 „ „	: 9,5 g	161°
4.	9,5 g „ 10 „ „ + 1 „ „	: 7,35g	165,5°
5.	7,35g „ 8,5 „ „ + 0,75„ „	: 5,6 g	167—168°

0,473 g ($\frac{1}{1000}$ Mol) der letzten Fraktion wurden in Wasser zu 20 ccm gelöst; 2 dm-Rohr, Natriumlicht, Zimmertemperatur: $\alpha_D = + 3,62^\circ$, $[\alpha]_D = + 76,5^\circ$, $[M]_D = + 362^\circ$.

6. 5,12 g aus 5,5 ccm Alkohol + 0,75 ccm Wasser: 4,17 g 163—164°;
0,473 g (wie oben): $\alpha_D = + 3,62^\circ$, $[M]_D = + 362^\circ$.

Durch mehrmaliges mühsames Umkrystallisieren der zweiten und dritten Fraktion unter Mitbenutzung der alkoholischen Mutterlaugen, die beim Umkrystallisieren der ersten Fraktion erhalten waren, konnten im ganzen 11,5 g reines *d-Hydroxylkairolinium-d-bromcamphersulfonat* vom Zersetzungspunkt 161—163° und $[M]_D = + 362^\circ$ gewonnen werden. Die Mutterlaugen wurden dabei stets im Vakuum eingedampft oder in offenen Gefäßen verdunsten gelassen. Beim Abdampfen des Alkohols direkt auf dem Wasserbade färben sich die Lösungen dunkel und die nachher abgeschiedenen Krystalle lassen sich

sehr schwer reinigen. Wie aus obigem hervorgeht, kann der Zersetzungspunkt von $163\text{--}168^\circ$ schwanken, ohne daß die Reinheit dadurch beeinflußt wird.

Außerdem wurden 15 g eines Gemisches beider Komponenten vom Zersetzungspunkt $121\text{--}126^\circ$ gewonnen, aus welchen reines l-Hydroxylkairolinium-d-bromcamphersulfonat nicht isoliert werden konnte. Mehrmaliges Umkrystallisieren führte schließlich wieder zum Salz der d-Komponente in sehr geringer Ausbeute.

d-Hydroxylkairolinium-d-bromcamphersulfonat ist verhältnismäßig schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kaltem Alkohol, sehr leicht in kochendem. Aus den wäßrigen Lösungen fällt es mehr oder weniger rosa gefärbt aus. Ganz farblose Krystalle werden erhalten, wenn man die fein zerriebene Substanz rasch in warmem Alkohol löst; beim langsamen Abkühlen scheiden sich schneeweiße, wohlausgebildete lange Prismen ab. Nach mehrstündigem Stehen im geschlossenen Glas oder an der Luft färben sie sich etwas dunkler, gleichzeitig sinkt der Zersetzungspunkt. Das bleibt aber ohne Einfluß auf das Drehungsvermögen. Das Salz reagiert sauer und läßt sich mit Alkali scharf titrieren.

0,1474 g gaben 0,2722 CO_2 und 0,0807 H_2O .

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{BrS}$		Gef.
C	50,60	50,36
H	5,94	6,08

0,1769 g brauchten 3,75 ccm Barytwasser (1 ccm = 0,0155 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$). Indicator Phenolphthalein. Ber. 3,78 ccm.

l-Hydroxylkairolinium-d-tartrat.

Der erste Versuch zur Herstellung dieses Salzes wurde mit saurem weinsäuren Silber angestellt: 3,66 g neutrales weinsäures Silber werden in 150 ccm Wasser suspendiert, dazu 20,1 ccm $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure (1 Mol.) zugesetzt und 5 Minuten lang gekocht. Dann gießt man die auf $50\text{--}60^\circ$ abgekühlte Flüssigkeit, ohne zu filtrieren,

zu der Lösung von 2 g inaktivem Chlorid (1 Mol.) in wenig Wasser. Das Gemisch wird anhaltend geschüttelt, filtriert und das Filtrat im Vakuum bei 40–50° eingedampft. Es hinterbleibt eine sirupdicke Flüssigkeit, die nach 24 stündigem Stehen im Vakuumexsiccator nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol und viel Aceton krystallisiert. Das abgeschiedene schwach rötlich gefärbte Pulver wird nach einigen Stunden abgesaugt und mit Aceton nachgewaschen. Ausbeute 1,2 g vom Zersetzungspunkt 142°.

Dampft man die Mutterlauge von neuem so weit ein, daß in der dicken Flüssigkeit nach dem Abkühlen mit Eis Krystallisation eintritt, welche durch Zusatz von ein paar Tropfen Alkohol sehr beschleunigt werden kann, so scheiden sich binnen 24 Stunden dicke Prismen ab, welche abgesaugt und zuerst mit einem Aceton-Alkohol-Gemisch, dann mit reinem Aceton nachgewaschen werden. Ausbeute 0,5 g vom Schmelzp. 62° (nach vorhergehendem Sintern). Die erste Fraktion liefert beim Umlösen aus 14 ccm heißem Alkohol wunderschöne, federartig gruppierte, schwach rosa gefärbte Krystalle, die nach dem Abgießen der etwas trüben Mutterlauge zuerst mit etwas absolutem Alkohol, nachher mit Aceton nachgewaschen werden. Ausbeute 0,9 g vom Zersetzungsp. 145°. Die Substanz ist reines *l*-Hydroxykairolinium-*d*-tartrat.

0,313 g ($\frac{1}{1000}$ Mol): $\alpha_D = -0,48^\circ$, $[\alpha]_D = -15,3^\circ$, $[M]_D = -48^\circ$.

Die zweite Fraktion löst sich sehr leicht in 1 ccm Alkohol bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. Beim Stehen scheiden sich daraus 0,35 g farbloser, dicker Prismen ab, die bei 58–63° schmelzen.

0,313 g: $\alpha_D = +1,03^\circ$, $[M]_D = +103^\circ$.

Diese Krystalle bestehen also im wesentlichen aus dem *d*-Tartrat der *d*-Base.

Bequemer als dies Verfahren führt folgender Weg zur Reindarstellung des *l*-Hydroxykairolinium-*d*-tartrats; er bietet gleichzeitig den Vorteil, daß man aus der

Mutterlauge mit Hilfe von d-Bromcamphersulfonsäure auch die andere Komponente in reinem Zustande isolieren kann:

22 g inaktives Chlorid werden wie oben angegeben in freies Kairolinoxyd übergeführt. Die nach dem Eindampfen der alkoholisch-ätherischen Lösung des Oxyds hinterbleibende sirupdicke Flüssigkeit verdünnt man mit 20 ccm Alkohol und setzt eine Lösung von 16,6 g (1 Mol.) d-Weinsäure in 70 ccm Alkohol hinzu. Das Gemisch wird mit l-Hydroxylkairolinium-d-tartrat geimpft und über Nacht stehen gelassen. Die abgeschiedene Krystallmasse wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Man erhält 15,5 g (90 Proz. der Theorie) kaum rötlich gefärbter Krystalle, die bei 144 bis 145° unter Zersetzung schmelzen und demnach ganz reines *l-Hydroxylkairolinium-d-tartrat* darstellen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die Substanz analysiert:

0,1305 g gaben 0,2576 CO₂ und 0,0738 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ ON.C ₄ H ₆ O ₆	Gef.
C	53,67	53,84
H	6,11	6,28

0,313 g: $\alpha_D = -0,48^\circ$, $[\alpha]_D = -15,3^\circ$, $[M]_D = -48^\circ$.

Durch nochmaliges Umkrystallisieren wurde manchmal eine Steigerung des Zersetzungspunktes auf 147—148° erzielt, die Drehung blieb aber unverändert.

Zu dem Filtrat des l-Hydroxylkairolinium-d-tartrats, in welchem bei Zusatz des Waschalkohols sich einige Flocken abscheiden, setzt man, ohne zu filtrieren, allmählich eine konzentrierte wäßrige Lösung von 3,5 g Chlorammonium, das ist etwas mehr als 1 Mol. auf die in Lösung vorhandene Weinsäure. Beim Kühlen mit Eis scheidet sich das saure weinsaure Ammonium vollständig ab, es wird abgesaugt und auf dem Filter zweimal mit absolutem Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft, bis sich Hydroxylkairoliniumchlorid reichlich abzuscheiden beginnt; man nimmt

mit 40—50 ccm auf 50° vorgewärmtem absolutem Alkohol auf, filtriert von Spuren sauren Ammoniumtartrats ab und dampft wiederum im Vakuum zur Krystallisation ein. Die eingedampfte Masse wird in 10—15 ccm Wasser aufgenommen und nach vorherigem Impfen mit d-Hydroxylkairolinium-d-bromcamphersulfonat nach und nach mit einer heißen Lösung von 20 g (1 Mol.) Ammonium-d-bromcamphersulfonat in 40 ccm Wasser versetzt, während man von außen mit Eiswasser kühlt. Das Reaktionsgemisch erstarrt zu einem Krystallbrei von *d-Hydroxylkairolinium-d-bromcamphersulfonat*. Nach mehrstündigem Stehen werden die kaum gefärbten Krystalle abgesaugt, mit etwas Wasser nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 19 g vom Zersetzungspunkt 155—156°, aus der Mutterlauge können weitere 2 g vom Zersetzungsp. 142° gewonnen werden, so daß die Gesamtausbeute rund 80 Proz. der Theorie beträgt. Um die Substanz sicher von Ammoniumchlorid und Ammonium-bromcamphersulfonat frei zu bekommen, werden die erhaltenen 19 g zuerst aus wenig Wasser und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert; dadurch steigt der Zersetzungspunkt auf 165°.

0,473 g (unter obigen Bedingungen untersucht): $\alpha_D = + 3,62^\circ$,
 $[\text{M}]_D = + 362^\circ$.

Gewinnung der optisch aktiven Pikrate.

30 g l-Hydroxylkairolinium-d-tartrat bzw. d-Hydroxylkairolinium-d-bromcamphersulfonat werden in 100 (400 bis 500) ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und mit einer heiß gesättigten Lösung von 22 (15,5) g Pikrinsäure (1 Mol.) in Wasser allmählich versetzt. Durch äußere Kühlung verhindert man ein Steigen der Temperatur über 40—50°. Die zunächst ausfallende milchige Trübung verwandelt sich rasch in einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag. Die Ausbeute beträgt 35,5 (22) g, d. h. 90 bis 95 Proz. der Theorie. Beide Pikrate schmelzen bei 126° unter Grünfärbung, bei 127—128° tritt lebhaft

Zersetzung ein. Ein Gemisch beider Pikrate schmilzt genau wie das inaktive Pikrat schon bei 123° . In Alkohol sind die aktiven Pikrate etwas leichter löslich als das racemische; sie krystallisieren daraus in rein gelben, langen, federartig gruppierten Nadeln.

0,1320 g l-Pikrat gaben 16,7 ccm Stickgas bei 21° und 756 mm Druck.

0,1285 g d-Pikrat gaben 16,2 ccm Stickgas bei 21° und 766 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_{13}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$	Gef.
N	14,33
	14,29 14,40

Darstellung der optisch aktiven Chloride.

Die aktiven Pikrate lassen sich genau nach der früher für das inaktive Chlorid gegebenen Vorschrift in die aktiven Chloride umwandeln. Der Verlauf der Reaktion ist in jeder Beziehung, auch hinsichtlich der Ausbeute der gleiche.

Die Chloride stellen schneeweiße Krystalle dar, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aceton fast unlöslich sind. Durch Lösen in Alkohol unter sehr gelindem Erwärmen und nachfolgendes Ausfällen mit Aceton steigt der Zersetzungspunkt auf 138° , während die Rohprodukte um $1-2^{\circ}$ niedriger schmelzen; die Drehung erleidet dabei keine Veränderung. Über ihre Zersetzlichkeit beim Aufbewahren gilt das gleiche wie für das inaktive Chlorid.

0,199 g ($\frac{1}{1000}$ Mol.) d-Chlorid, unter den gleichen Bedingungen wie oben untersucht, zeigten: $\alpha_D = +0,88^{\circ}$, $[\alpha]_D = +44,2^{\circ}$, $[M]_D = +88^{\circ}$.

Die Drehung war nach zwei Tagen unverändert.

2,000 g d-Chlorid (wie oben): $\alpha_D = +8,73^{\circ}$, $[\alpha]_D = +43,6^{\circ}$, $[M]_D = +86,8^{\circ}$.

0,199 g l-Chlorid (wie oben): $\alpha_D = -0,88^{\circ}$, $[\alpha]_D = -44,2^{\circ}$, $[M]_D = -88^{\circ}$.

2,000 g l-Chlorid (wie oben): $\alpha_D = -8,74^{\circ}$, $[\alpha]_D = -43,7^{\circ}$, $[M]_D = -86,9^{\circ}$.

0,1964 g d-Chlorid brauchten 10,00 ccm Barytwasser (1 ccm = 0,01557 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$); ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON} \cdot \text{HCl}$: 9,98 ccm.
 0,2019 g l-Chlorid verbrauchten 10,28 ccm Barytwasser; ber. 10,26 ccm.

Die Gewinnung des d- und des l-Kairolinoxyds

in der früher beschriebenen Weise macht keine Schwierigkeiten. Aus Benzol-Äther-Gemisch scheiden sich die Oxyde bei ruhigem Stehen unter sorgfältigstem Wasserausschluß in schön ausgebildeten Tafeln aus; man beobachtet manchmal bis zu $1\frac{1}{2}$ cm lange Tafeln. Sie sind noch hygroskopischer und zersetzlicher als die racemische Base, und alle Vorsichtsmaßregeln, die bei der Darstellung und der Aufbewahrung der letzteren zu beobachten waren, sind auch hier unumgänglich. Beim Stehen im Vakuumexsiccator verwittert die Substanz, und die vorher wasserhellen Krystalle werden undurchsichtig und matt, offenbar infolge eintretenden Wasserverlustes.

Für die Analyse und polarimetrische Untersuchung der *wasserfreien Oxyde* wurden die Krystalle etwa zwei Tage im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet, in dem Kasten mit getrockneter Luft schnell zerrieben und in ein Schiffchen oder ein Meßkölbchen gebracht. In diesen wurden die Basen von neuem im absoluten Vakuum bis zur Gewichtskonstanz (etwa drei Tage) getrocknet.

0,1142 g d-Oxyd gaben 0,3076 CO_2 und 0,0843 H_2O .
 0,1766 g l-Oxyd „ 0,4764 CO_2 „ 0,1283 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$	Gef.	
C	73,62	73,46	73,57
H	7,97	8,20	8,07

0,2031 g d-Oxyd in Wasser zu 20 ccm gelöst, sonst wie oben:
 $\alpha_D = + 0,54^\circ$, $[\alpha]_D = + 26,5^\circ$, $[\text{M}]_D = + 43^\circ$.

0,1443 g d-Oxyd wurden in Benzol zu 20 ccm gelöst. 2 dm-Rohr, Na-Licht, Zimmertemperatur: $\alpha_D = + 1,19^\circ$, $[\alpha]_D = + 82,4^\circ$, $[\text{M}]_D = + 134^\circ$.

0,1667 g l-Oxyd (in Benzol wie oben): $\alpha_D = - 1,40^\circ$, $[\alpha]_D = - 84^\circ$, $[\text{M}]_D = - 137^\circ$.

Bei den polarimetrischen Untersuchungen in Benzol-lösung muß die Luftfeuchtigkeit sorgfältigst fern gehalten werden, weil sich sonst eine milchige Trübung bildet, die die Ablesung unmöglich macht.

Für die Analyse des *wasserhaltigen d-Oxyds* wurden besonders schön ausgebildete Tafeln verwendet, welche sich aus sehr verdünnter Lösung nach mehrtägigem Stehen abgeschieden hatten. Die Krystalle ließen sich sehr gut mit absolutem Äther nachwaschen, weil Ätherzusatz in der stark verdünnten Mutterlauge keine Trübung mehr verursachte, und waren daher ganz frei von anhaftendem Benzol. Sie wurden im Schiffchen 15 Minuten lang im Vakuumexsiccator getrocknet und dann sofort analysiert.

0,1557 g gaben 0,3793 CO₂ und 0,1190 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ ON.H ₂ O	Gef.
C	66,30	66,44
H	8,28	8,49

0,1979 g (in Wasser wie oben): $\alpha_D = + 0,50^\circ$, $[\alpha]_D = + 25^\circ$, $[M]_D = + 45^\circ$.

Für die Analyse des wasserhaltigen l-Oxyds standen weniger schön ausgebildete Krystalle zur Verfügung; sie wurden gleichfalls nur 15 Minuten im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1617 g gaben 0,4011 CO₂, die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ ON.H ₂ O	Gef.
C	66,30	67,65

Der zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt ist jedenfalls auf noch anhaftende Spuren von Benzol zurückzuführen.

0,1501 g 25 Minuten lang getrocknete Substanz, in Wasser wie oben: $\alpha_D = - 0,38^\circ$, $[\alpha]_D = - 25^\circ$, $[M]_D = - 45^\circ$.

Molekulargewichtsbestimmung der l-Base: 0,1408 g in 19,93 g Wasser gelöst gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,090°; 0,3011 g von 0,190°.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₃ ON	Gef.
M	163	149 151

Kairolinoxyd und Methyljodid.

Ein erster Versuch wurde mit einer geringen Menge *l*-Kairolinoxyd unternommen. 0,6 g davon (zerrieben und zur Gewichtskonstanz getrocknet) wurden in 2 ccm absolutem (d. h. mit Calciummetall getrocknetem und über diesem abdestilliertem) Methylalkohol gelöst und 0,5 g (1 Mol.) Methyljodid hinzugegeben. Das Gemisch blieb, mit einem kleinen Rückflußkühler und darauf gesetztem Chlorcalciumrohr verschlossen, bei Zimmertemperatur etwa drei Tage stehen. Die Flüssigkeit färbte sich rotbraun und schließlich schieden sich aus ihr 0,32 g violette permanganatähnliche, schöne Krystalle vom Zersetzungspunkt 145° ab, die sich bei der Analyse als Perjodid des Kairolinoxyds erwiesen. Zur Jodbestimmung nach Carius fand direkt das Rohprodukt, nur mit Methylalkohol gewaschen, Verwendung, da die Substanz wegen Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiert werden konnte.

0,1251 g gaben 0,1401 AgJ.

0,1994 g „ 0,2235 AgJ.

Ber. für $C_{10}H_{13}ON \cdot J_2$

Gef.

J

60,90

60,54

60,59

Die Mutterlauge von diesen Krystallen wurde im Vakuum bei $40-50^{\circ}$ eingedampft und der Rückstand in wenig Wasser gelöst. Die dabei abgeschiedene geringe Menge Kairolin wurde mit Äther aufgenommen, der ätherische Auszug zur Entfernung des Jods mit wenig Thiosulfatlösung geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum auf 20 ccm eingedampft. Diese ätherische Kairolinlösung erwies sich bei der polarimetrischen Untersuchung als *inaktiv*. Aus der wäßrigen Mutterlauge ließ sich keine einheitliche Substanz mehr isolieren. Daher wurde der Versuch in größerem Maßstabe mit inaktivem Material wiederholt:

2,1 g *r*-Kairolinoxyd wurden in 4 ccm Methylalkohol gelöst und mit 2 g Methyljodid versetzt. Am dritten Tage wurde die braunrote Reaktionsflüssigkeit mit dem

Perjodid geimpft; die daraufhin abgeschiedenen Krystalle (1,15 g vom Zersetzungsp. 144°) dienten als Material für die zweite der oben erwähnten Analysen. Die Mutterlauge davon wurde allmählich mit etwa 100 ccm absolutem Äther verdünnt. Es schieden sich 0,9 g schwach rosa gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 168° (bei 170° Zersetzung) aus. Durch Lösen in wenig warmem Alkohol und Wiederausfällen mit Äther stiegen der Schmelz- und Zersetzungsp. um je 2° . Eine Mischprobe mit *Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid* schmolz bei derselben Temperatur. Ein Teil wurde in das Pikrat übergeführt; gelbe, schön ausgebildete Krystalle vom Schmelzp. 130° . Durch Beimischen von synthetisch hergestelltem Dimethyltetrahydrochinolinumpikrat wurde der Schmelzpunkt nicht verändert.

Die ätherisch-alkoholische Lösung wurde im Vakuum eingedampft, in wenig Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht. Das dabei abgeschiedene Öl konnte leicht als Kairolin erwiesen werden. Es wurde in Äther aufgenommen, mit Wasserdampf übergetrieben und schließlich ins Pikrat verwandelt. Letzteres schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei $135\text{—}136^{\circ}$ (Sintern bei 125°). Ebenso schmolz eine Mischprobe mit Kairolinpikrat, welches direkt aus Kairolin und Pikrinsäure in wäßriger Lösung dargestellt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert war. Prächtige, federartige, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt $136\text{—}137^{\circ}$.

0,1435 g gaben 19,0 ccm Stickgas bei 23° und 772 mm Druck

Ber. für $C_{10}H_{13}N.C_6H_5O_7N_3$	Gef.
N	14,94
	15,09

Die nach der Entfernung des Kairolins hinterbleibende wäßrig-alkalische Lösung wurde, um das in Natronlauge sehr schwer lösliche Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid völlig zu entfernen, mit einigen Kubikzentimetern 50 prozentiger Natronlauge versetzt. Die abgeschiedenen Öltropfen konnten trotz aller Mühe nicht

zum Erstarren gebracht werden. Durch mehrmaliges Filtrieren über Asbest ließen sie sich von der alkalischen Lösung, welche keine nachweisbaren Mengen Substanz mehr enthielt, trennen. Sie bestanden aus einem Gemisch des quaternären Jodids mit Kairolinoxyd; die eigentlich beabsichtigte Trennung durch die Natronlauge war also mißglückt. Sie gelang einigermaßen durch fraktionierte Krystallisation der Pikrate; es konnten 0,5 g Hydroxylkairoliniumpikrat in ziemlich reinem Zustande isoliert werden.

Kairolinoxyd und Dimethylsulfat.

Von einer größeren Zahl ausgeführter Versuche sei einer genauer beschrieben: 1,34 g inaktive Base wurden in 6 ccm Methylalkohol gelöst und mit 1,05 g (1 Mol.) Dimethylsulfat versetzt. Selbsterwärmung trat nicht ein; das Gemisch färbte sich langsam rot und bis zum anderen Tage grün. Natürlich war die Reaktionsflüssigkeit durch ein Chlorcalciumrohr vor der Luftfeuchtigkeit geschützt.

Nach sechstägigem Stehen wurde die grüne Lösung unter vermindertem Druck zum Sirup eingedampft. Bei längerem Stehen schieden sich in sehr geringer Menge farblose Nadeln aus.

Nur ein einziges Mal gelang es, diese Krystalle in einer zur Identifizierung ausreichenden Menge zu erhalten. Der ganz von Krystallen durchsetzte Sirup wurde in sehr wenig absolutem Alkohol aufgenommen und durch vorsichtiges Erwärmen gelöst, wobei indessen auch der größte Teil der Krystalle in Lösung ging. Beim Abkühlen schieden sie sich wieder ab; durch geringen Ätherzusatz wurde die Krystallisation beschleunigt. Es wurde so 0,1 g vom ziemlich unscharfen Schmelzpunkt 117° und Zersetzungsp. 135° erhalten. Die wäßrige Lösung dieser Krystalle lieferte mit Pikrinsäure das bei 123° schmelzende d-Hydroxylkairoliniumpikrat; die ursprünglichen Krystalle waren demnach wohl das Sulfat unserer Base.

Die sirupdicke Flüssigkeit wurde ohne Rücksicht auf die abgeschiedenen Krystalle in 3 ccm Wasser gelöst und mit etwa 20 ccm 10 prozentiger Natronlauge versetzt. Dabei schied sich eine kleine Menge Öl ab, gleichzeitig trat der Geruch nach Kairolin auf. Nach Zusatz von 1,23 g Natriumjodid in wenig Wasser vermehrte sich die Menge des Öls erheblich, weil nunmehr auch Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid durch die Natronlauge ausgesalzen wurde.

Die Gesamtflüssigkeit wurde in einem kleinen Scheidetrichter mit Äther durchgeschüttelt. Dabei bildeten sich drei Schichten, eine untere rötlich gefärbte ölige Flüssigkeit (1), in der Mitte die alkalische Lauge (2) und oben der ätherische Auszug (3). Die Schicht (1) bestand im wesentlichen aus Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid, wie durch Überführung in das bei 129° schmelzende Pikrat erwiesen wurde. Die wäßrig alkalische Lösung enthielt auch noch von derselben Substanz und daneben Kairolinoxyd, was sich durch fraktionierte Fällung und sorgfältiges Auskrystallisieren der Pikrate ergab. Die ätherische Lösung (3) enthielt ausschließlich Kairolin. Es wurde mit Wasserdampf überdestilliert und durch Umwandlung in das Pikrat identifiziert.

Untersuchungen über Chlorophyll;

von *Richard Willstätter*.

XVII. Absorptionsspektren der Komponenten und ersten Derivate des Chlorophylls;

von *Richard Willstätter, Arthur Stoll und Max Utzinger*.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.]

(Eingelaufen 15. September 1911.)

(Dazu fünf Tafeln.)

I. Kapitel.

Spektrographische und spektroskopische Methode.

Für die Beschreibung und Messung der Absorptionsspektren haben wir uns eines von Carl Zeiß gelieferten Gitterspektroskops nach F. Löwe¹⁾ mit Wellenlängenschraube bedient, welches ein Gitter von nur geringer Dispersion, nämlich mit 3610 Linien auf den Zoll enthält. Zum Vergleiche haben wir oft einen Apparat mit großer Dispersion herangezogen, nämlich das für unsere früheren Messungen angewandte Spektroskop von Steinheil mit zwei Flintprismen.

Um den Grad der Absorption gut auszudrücken, fanden wir die in den vorangegangenen Mitteilungen gebrauchten Zeichen nicht ausreichend und wir haben sie für die Bezeichnung schwacher Schatten um eines vermehrt. Die Bedeutung der Zeichen ist nun die folgende:
 — dunkel, — — ziemlich dunkel, ... mäßige Absorption,
 . . schwache Absorption, . sehr wenig geschwächt,
 | schwacher Schatten.

Bei der graphischen Darstellung benützen wir vier verschiedene Abstufungen, schwarz für —, die schräge Schraffierung für zwei Grade der Absorption, nämlich: — —

¹⁾ Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. X, 671 (1908).

und ..., die punktierte Schattierung für die Grade: .. und ., die gestrichelte Schattierung für die schwächsten Schatten (|).

Die photographischen Aufnahmen haben wir mit einem von Carl Zeiß in Jena neu (1910) konstruierten Spektrographen mit einem Ives-Gitter von großer Dispersion ausgeführt, nämlich mit 20000 Strichen pro inch. Die Ausdehnung des Spektrums zwischen den Wellenlängen 400—700 μ beträgt in dem Apparat mit Objektiven von 21 mm Durchmesser und 420 mm Brennweite auf der Platte 110 mm, die Höhe 10 mm, so daß auf der Platte (9×12 cm) acht Spektren untereinander aufgenommen werden können.

Wir haben die wertvollen Erfahrungen benutzt, die E. Rost, F. Franz und R. Heise¹⁾ hinsichtlich der Photographie des Blutspektrums vor kurzem mitgeteilt haben und uns im wesentlichen der Versuchsanordnung dieser Autoren bedient. Rost, Franz und Heise erzeugen mit einem Gitter von 15000 Linien ein Spektrum von 46 mm Längenausdehnung; ihre Lichtquelle ist eine Auerlampe. Statt dieser mußten wir eine Nernstlampe verwenden. Auf einer optischen Bank war dieselbe, ferner eine Kondensorlinie und die Blende mit dem Absorptionstrog verschiebbar befestigt. Für alle Aufnahmen betrug die Spaltbreite 0,1 mm.

Für die Ortsbestimmung wurde als erstes und letztes Spektrum auf jeder Platte das Funkenspektrum des Heliums²⁾ aufgenommen. Die auf den Tafeln aufgedruckte Wellenlängenskala mit den Fraunhoferschen Linien und mit vier Heliumlinien haben wir in drei Abschnitten konstruiert, nämlich indem wir die Strecken zwischen den Heliumlinien:

$$667,8 - 587,6 - 501,6 - 447,2$$

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 32, 223 (1909).

²⁾ Die Heliumlinie bei $\lambda = 668 \mu$ ist öfters, wenn sie auf der Platte zu wenig deutlich geworden, für die Reproduktion durch Retouche verstärkt worden.

ausgemessen und jede einzeln proportional geteilt haben. Die ganze Skala ist nicht genau gleichteilig, weil den Wellenlängendifferenzen zwar gleiche Ablenkungswinkel, aber nicht gleiche Abstände in der Plattenebene entsprechen.

Wir haben die von Rost, Franz und Heise empfohlenen Process-Panchromatic-Platten von Wratten und Wainwright in Croydon benutzt. Während aber die im Kaiserlichen Gesundheitsamt photographierten relativ einfachen Spektren der Derivate des Blutfarbstoffs keine Absorption im Rot, sondern nur Bänder beginnend bei $\lambda = 645 \mu\mu$ aufweisen, handelt es sich bei vielen Chlorophyllderivaten um eine Hauptabsorption im Rot, die bei $\lambda = 690 \mu\mu$ beginnt. Da hier die Empfindlichkeit der Platten im Rot nicht ausreicht, schlugen wir ein neues Verfahren ein, um die Begrenzung der ersten Bänder herauszubringen. Zunächst wurde 5 Minuten exponiert; in dieser Zeit kommen die Empfindlichkeitsminima der Platten zum Verschwinden. Dann haben wir ein Rotfilter, bestehend in einer 10 mm dicken Schicht einer 0,05 prozentigen wäßrigen Lösung von Croceinscharlach eingeschaltet und in allen Fällen weitere 50 Minuten exponiert. Das Filter absorbiert vollständig bis ungefähr $590 \mu\mu$. Diese Methode hat sich bewährt, um das Bild in der roten Region zu vervollständigen, wenn auch die Objektivität der Darstellung dadurch vermindert wird.

Ein Nachteil des Verfahrens tritt nur darin zutage, daß bei der Photographie des Spektrums speziell der kleinsten Schichten das Hauptband in der roten Region zu schwach herausgekommen ist, offenbar infolge unseres gleichmäßig durchgeführten Überexponierens. Namentlich bei den Spektren von Chlorophyll b, Phaeophytin b und Phytorhodin (Fig. II, VI und X der Tafeln), bei welchen das erste Band nahe am Orange liegt, also aus dem weniger empfindlichen Teil der Platte herausgerückt ist, hat die photographische Aufnahme des Spektrums

der kleinsten Schicht keine Geltung für die Beurteilung der Intensität. Dieser Nachteil unserer Arbeitsweise ist durch Ungleichheiten der Platten verstärkt worden. (Vgl. die obersten Spektre von Fig. X mit Fig. VIII der Tafeln).

Für alle Aufnahmen sind Lösungen von 0,0312 g Substanz in 1 Liter Äther angewandt worden, und zwar in den folgenden vier Schichtendicken:

- | | |
|----------|----------|
| a) 5 mm | c) 40 mm |
| b) 20 mm | d) 80 mm |

Die Platten haben wir mit Metol-Hydrochinon in 3 Minuten entwickelt.

Die Reproduktion ist unmittelbar nach unseren Negativen von der Neuen Photographischen Gesellschaft in Steglitz ausgeführt worden.

Neben die Photogramme stellen wir unsere nach der Messung ausgeführten Zeichnungen wenigstens für die wichtigsten Absorptionsspektren, die der zwei Methylchlorophyllide a und b und der zwei Methylphäophorbide (Fig. I und II im Texte). Von diesen differieren die phytolhaltigen Verbindungen, nämlich die Komponenten des natürlichen Chlorophylls und ihre zwei magnesiumfreien Derivate, nur ganz wenig im Absorptionsspektrum. Es ist etwas verschwommener, anscheinend infolge des Phytolgehaltes. Wir ziehen, hiervon abgesehen, für die Zeichnung die phytolfreien Präparate auch deshalb vor, weil sie infolge ihres ausgezeichneten Krystallisationsvermögens und ihrer günstigen Löslichkeitsverhältnisse in reinstem Zustand erhalten worden sind.

Der Vergleich zwischen Photographie und Zeichnung überzeugt uns davon, daß die photographische Aufnahme und Darstellung der Spektre nicht wie zumeist angenommen wird, eine Methode von größerer Objektivität ist als die Beobachtung mit dem Auge und graphische Wiedergabe der Messungen. Wir stimmen daher nicht überein mit Rost, Franz und Heise¹⁾, die als einen

¹⁾ a. a. O. S. 297.

unleugbaren Vorteil der Photographie „die völlig objektive Fixierung der Bilder“ hervorheben. Der photographischen Methode ist auch viel Subjektivität eigen, die durch die Plattenempfindlichkeit, durch die Belichtung, die Arbeitsweise und die Reproduktion bedingt wird. Wenn unsere Photogramme auch alle beobachteten Absorptionsstreifen nach ihrer Lage richtig wiedergeben, so erhalten die Begrenzungen und Intensitätsverhältnisse doch einen weniger genauen Ausdruck als bei der unmittelbaren Beobachtung mit dem Auge, dessen Empfindlichkeit die der photographischen Platte übertrifft.

In der Untersuchung des Chlorophylls ist ein neuer Abschnitt erreicht worden durch den Beweis, daß der Farbstoff sich aus zwei Komponenten zusammensetzt, von welchen die eine beim Abbau zum Phytochlorin e, die andere zum Phytorhodin g führt. Es ist daher geboten, zur Beschreibung der zwei Komponenten, deren Trennung und Isolierung¹⁾ uns gelungen ist, als eines der wichtigsten physikalischen Merkmale das Absorptionsspektrum darzustellen. Über Phytochlorin und Phytorhodin ist Spektroskopisches noch nicht mitgeteilt worden. Die vergleichende Untersuchung der Absorptionsspektren gibt einen überraschenden Ausdruck für die Beziehungen zwischen den zwei Chlorophyllkomponenten und ihren magnesiumfreien Derivaten zu ihren Spaltungsprodukten Phytochlorin e und Phytorhodin g.

So wichtig daher die Absorptionsspektren für die Beschreibung der Chlorophyllderivate sind, so war für die chemische Untersuchung, auch für die Arbeit, welche die Isolierung der Farbstoffkomponenten zum Ziele hatte, die spektroskopische Methode doch nur selten wertvoll; diese Einschätzung, die wir in der ersten Abhandlung

¹⁾ Über die phytohaltigen Verbindungen wird eine Arbeit von Willstätter und Isler, über die Methylchlorophyllide und die freien Chlorophyllide eine Untersuchung von Willstätter und Stoll berichten.

ausgesprochen¹⁾, hat sich inzwischen oft bestätigt. Bei der Isolierung des gesamten Chlorophylls nach Willstätter und Hug²⁾ war es allerdings nützlich, zu kontrollieren, ob im Verlauf der Reinigungsoperationen das IV. Band des Chlorophyllspektrums nicht an Intensität gewonnen hatte. Ein Hervortreten dieses auf der Fraunhoferschen Linie E liegenden Bandes deutet auf die beginnende Abspaltung des Magnesiums hin.

Zumeist wurde aber die spektroskopische Methode bei weitem von chemischen Untersuchungsmethoden übertroffen.

Bei der Isolierung der phytolhaltigen Chlorophyllkomponenten a und b und der entsprechenden Methylchlorophyllide sind namentlich drei Schwierigkeiten zu überwinden:

1. die Komponenten a und b sind vollständig zu trennen;
2. es sind die Veränderungen hintanzuhalten, die sich bei der Spaltung durch das Auftreten schwächer basischer Spaltungsprodukte verraten (z. B. von Phytochlorin f und g);
3. die gelben Begleiter sind vollständig abzutrennen.

Eine kleine Beimischung der Komponente b in Präparaten von a und umgekehrt ist mittelst des Spektrums nicht nachzuweisen. Die Veränderungen, welche zu schwächer basischen Spaltungsprodukten führen, verrät das Absorptionsspektrum gar nicht; sind doch die Phytochlorine e und f ungeachtet ihrer großen chemischen Verschiedenheit im Spektrum identisch. Hingegen ist die Methode von Willstätter und Mieg ausgezeichnet geeignet, um selbst ganz geringe Verunreinigungen der Chlorophyllpräparate und namentlich ihre Veränderung durch Lösungsmittel (die Umlactamisierung) nachzuweisen. Das Chlorophyll wird zu diesem Zweck mit Säure behandelt, dann mit Alkali oder es wird in der Hitze mit

¹⁾ R. Willstätter u. W. Mieg, diese Annalen 350, 1 (1906).

²⁾ Diese Annalen 380, 177, 195, 197 (1911).

konzentriertem Alkali verseift und dann mit Säure gespalten. Die Komponente a muß reines Phytochlorin e liefern, das sich mit 3—4 prozentiger Salzsäure quantitativ extrahieren läßt, die Komponente b reines Phytorhodin g, das 3 prozentige Salzsäure nicht anfärbt und erst in etwa 9 prozentige Salzsäure übergeht.

Um auf die Beimischung gelber Pigmente selbst in Spuren zu prüfen, welche spektroskopisch von den Chlorophyllpräparaten verdeckt werden, verseift man die Chlorophyllide und Phäophorbide mit Alkalien; darauf verrät bei der Verteilung zwischen Äther und wäßrigem Alkali die ätherische Schicht die geringste Menge von Carotin oder Xanthophyll.

Auch die Ausdehnung der Spektralanalyse aufs Ultraviolett ändert nichts an der Überlegenheit der chemischen Methoden.

II. Kapitel. Spektroskopische Beschreibung.

1. Chlorophyllkomponente a. (Fig. I der Tafeln.)

Die ätherische Lösung ist blaugrün mit blutroter Fluoreszenz. Sie zeigt in der sichtbaren Region sieben scharf getrennte Absorptionsbänder und die Endabsorption (VIII) mit der Reihenfolge nach der Intensität: VIII, VII, I, VI, II, III, IV, V.

Am stärksten tritt also je ein Band in der roten, indigblauen und violetten Region hervor; die schwächsten Absorptionsstreifen liegen im Gelb und Grün.

M. Tswett¹⁾ hat mit Hilfe seiner chromatographischen Adsorptionsanalyse in kleinem Maßstab das Chlorophyll in seine beiden Komponenten aufgelöst und ihre Spektren bei unbekannter Konzentration beschrieben. Unsere Messung stimmt mit seinen Angaben im wesentlichen überein, nur fehlt in der Beschreibung von Tswett das VI. Band (um $\lambda = 460 \mu\mu$) oder vielmehr es findet

¹⁾ Ber. d. d. botan. Ges. 25, 137 (1907). — Die Chromophylle in der Pflanzen- und Tierwelt, Warschau 1910 (russisch), S. 195.

sich nur bei seinen größten Schichten als Schatten vor der Endabsorption. Die Differenz, wie manche im folgenden zu erwähnende, erklärt sich vielleicht dadurch, daß dieser sorgfältige Beobachter nur mit einem weniger leistungsfähigen Apparat, dem Zeißschen Spektralkular, gearbeitet hat. Von diesem Unterschiede abgesehen, stimmen die Angaben von Tswett etwas besser als für die phytohaltigen Komponenten von Chlorophyll und Phäophytin für unsere Beobachtungen an den entsprechenden Methylverbindungen. Übrigens ist es ungewiß, ob die Präparate von Tswett frei waren von den leicht auftretenden Umwandlungsprodukten, die bei der Hydrolyse anstatt des Phytochlorins e und Phyto-
rhodins g schwächer basische Derivate liefern.

Schicht in mm	0,0431 g in 1 Liter Äther ($\frac{1}{1000}$ Mol. in 20 Liter)			
	0,5	2,5	5	10
Band I	666..657	669 — — 655	672 — 652	675 — 648
Band II	—	619 605	621.604	623..603
Band III	—	—	585 572	585.570
Band IV	—	—	—	—
Band V	—	—	—	—
Band VI	—	462 455	464.454	465.453
Band VII	436..428	439 — 427	442 —	444 —
Endabsorption (VIII)	410 —	...415 —		

Schicht in mm	0,0431 g in 1 Liter Äther ($\frac{1}{1000}$ Mol. in 20 Liter)			
	20	40	80	160
Band I	678—643	680—637.625	684—596.587	687—556.544
Band II	624...601	625 — — 600		
Band III	586..565	586...564	587 — 561	544 — — 518
Band IV	539.524	539..523	541...521	
Band V	504 499	504 489	504.488	505..487
Band VI	466...453.446	471.	473 —	476 —
Band VII	446 —			
Endabsorption (VIII)		468 —		

2. Chlorophyllkomponente b. (Fig. II der Tafeln.)

Die Farbe der zweiten Komponente in Äther ist gelbgrün, die Fluoreszenz bräunlich rot. Das Spektrum besteht aus neun Bändern zwischen $\lambda = 700$ und $410 \mu\mu$, dazu kommt die vor $\lambda = 400$ beginnende Endabsorption (X); in bezug auf ihre Intensität stehen die Bänder in der Reihenfolge: VIII, II, IX, X, I, IV, III, VI, V, VII.

Das Band des Chlorophylls a im Rot ist bei der Komponente b in zwei Bänder geteilt, desgleichen die Absorption im Orange; dem Absorptionsstreifen von a im Gelb entspricht hier ein schmaler und schwächerer Streifen im Grün, hingegen ist die Absorption im Blau (VI von a, VIII bei b) außerordentlich intensiv geworden und nun das stärkste Band. Bei dicker Schicht zeigt die Lösung zwei sehr charakteristische Transmissionsbänder, das eine im Rot bei B, das andere im Grün von der Linie E an.

Außer den soeben angeführten Bändern haben wir bei mehreren Präparaten noch im äußeren Rot ein ganz schwaches, nur mit Mühe zu bestimmendes Absorptionsband beobachtet (in der Tabelle als Schatten bezeichnet), das bei einem aus langwierigen Reinigungsoperationen hervorgegangenen Präparat der Chlorophyllkomponente b gefehlt hat. Es ist nicht ganz sicher, ob dieser Streifen dem reinen Chlorophyll b eigentümlich ist.

Die alte spektroskopische Beschreibung von H. C. Sorby¹⁾, der nächst Stokes zuerst die Trennung der beiden Komponenten angestrebt hat, hat sich nicht bestätigt. Aus der Spektralzeichnung von Sorby berechnet Tswett folgende Lage der zwei abgebildeten Hauptabsorptionsbänder von Chlorophyll:

I 667 — 647, II 468 — 448

In der Beschreibung und Abbildung des Spektrums von Tswett²⁾ fehlt das erste Band im Rot (bei $\lambda = 663$),

¹⁾ Proc. Roy. Soc. **21**, 442 (1873).

²⁾ In dem zitierten Buche S. 196.

sowie das Band im Grün; das Fehlen des Bandes I ist der größte Unterschied zwischen unseren Beobachtungen und denjenigen von Tswett.

Schicht in mm	0,0431 g. in 1 Liter Äther ($\frac{1}{1000}$ Mol. in 20 Liter)			
	0,5	2,5	5	10
Schatten	—	—	—	—
Band I	—	665 660	666.660	666..660.651
Band II	646 640	648..638	649 — 637	651 — 635
Band III	—	—	—	—
Band IV	—	—	—	599.585
Band V	—	—	—	—
Band VI	—	—	—	—
Band VII	—	—	—	—
Band VIII	464..449	468 — 447.433	471 — 444..	485.475 —
Band IX	432 428	433..428.407	433 — 422.	
Endabsorption (X)	—	407 —	409 —	

Schicht in mm	0,0431 g in 1 Liter Äther ($\frac{1}{1000}$ Mol. in 20 Liter)				
	20	40	80	160	
Schatten	um 685	um 685	693.685	694..684	
Band I	} 669...659..	} 672 — 625	} 675 — 619.	} 678 — 556 — —	
Band II					
Band III	614 610	614 609	615..609.		
Band IV	600..584	600...582	601—581.		} 551 — 524
Band V	572 560	570.558	574..559		
Band VI	546.530	547..530	549...530	} 509.492 —	
Band VII	507 497	507.485			
Band VIII					
Band IX	} 487.480 —	} 485 —	} 509.492 —	} 509..499 —	
Endabsorption (X)					

3. Methylchlorophyllid a (Fig. III der Tafeln, Fig. I im Texte).

Das Methylchlorophyllid a stimmt in der Farbe der Lösung und im Spektrum nach Anzahl und Ort der Absorptionsstreifen überein mit der korrespondierenden Phytolverbindung, der Chlorophyllkomponente a. Nur sind bei der Methylverbindung die Absorptionsbänder noch schärfer begrenzt, ferner sind die Bänder III, IV, V

etwas schmaler und zugleich IV und V etwas stärker, wobei aber das IV. Band doch stets viel schwächer als das dritte bleibt, es ist nicht einmal halb so stark wie dieses. Ein kräftigeres Hervortreten des IV. Bandes bei einem Präparate zeigt an, daß dieses von fehlerhafter Beschaffenheit ist, vielleicht, daß es Phäophorbid enthält. Das V. Band ist im Vergleich mit demjenigen des Chlorophylls a etwas gegen Rot hin verschoben (um etwa $4 \mu\mu$).

Schicht in mm	0,0312 g in 1 Liter Äther ($\frac{1}{1000}$ Mol. in 20 Liter)			
	0,5	2,5	5	10
Band I	666 .. 658	670 — — 655	672 — 653	675 — 649
„ II	—	—	621 . 605	622 .. 603
„ III	—	—	585 572	585 . 569
„ IV	—	—	—	586 529
„ V	—	—	—	—
„ VI	—	462 456	462 . 454	462 . 453
„ VII	435 .. 428	439 — 427	441 —	444 —
Endabsorption (VIII)	409 —		(um 426 etwas heller)	

Schicht in mm	0,0312 g in 1 Liter Äther ($\frac{1}{1000}$ Mol. in 20 Liter)			
	20	40	80	160
Band I	679 — 644	681 — 639 .. 626	684 — 597.587	688 — 556..544
„ II	625 ... 602	626 — — 601		
„ III	585 .. 568	586 ... 566	587 — 563	544 — 520
„ IV	537 . 528	537 .. 527	539 — — 525	
„ V	506 495	508 . 494	509 .. 492	509 ... 491
„ VI	466 ... 453 . 446	469 —	473 —	476 —
„ VII				
Endabsorp- tion (VIII)	446 —			

Reihenfolge nach der Intensität: VIII, VII, I, VI, II, III, IV, V.

4. Methylchlorophyllid b (Fig. IV der Tafeln, Fig. I im Texte).

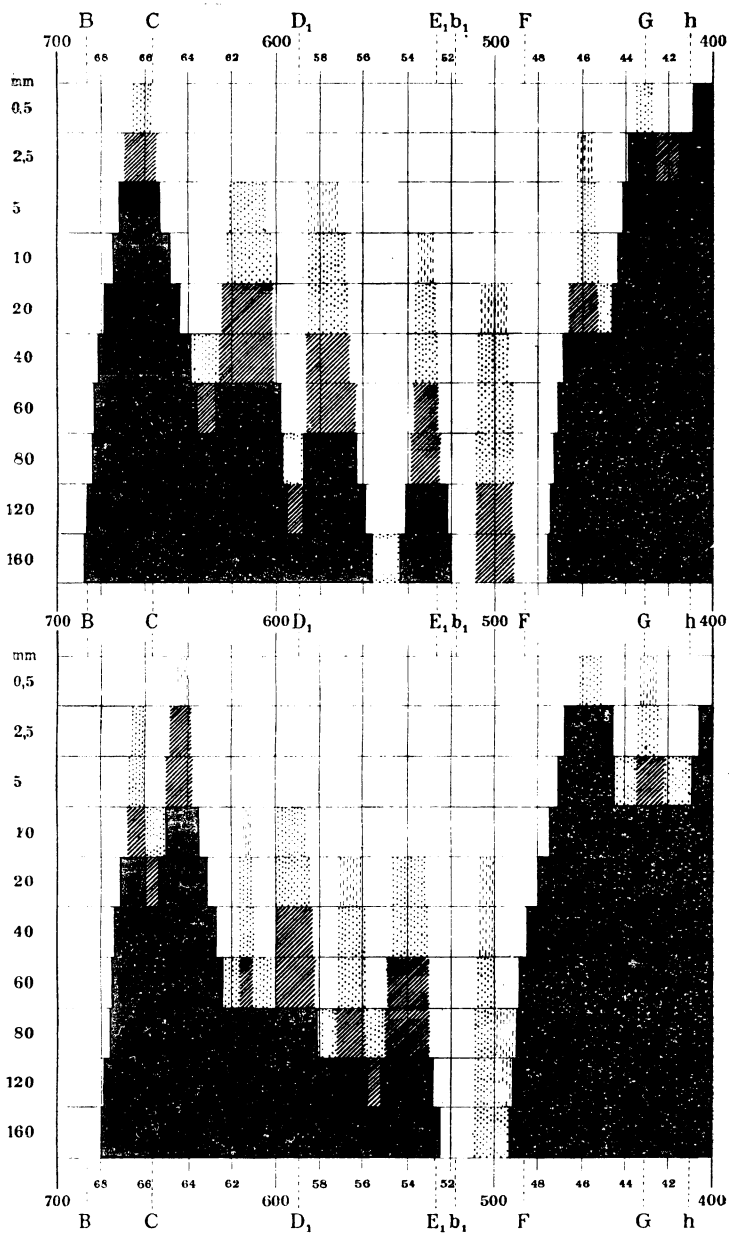
Auch die Komponenten b der Methyl- und Phytol-Verbindung unterscheiden sich nur in feinen Einzelheiten.

Das Band im Orange (III) ist bei dem Methylchlorophyllid b deutlicher, das Band VII hebt sich schöner ab von der nachfolgenden starken Absorption im Blau, dem Bande VIII. Der im äußeren Rot (um $\lambda = 690$) liegende Schatten, welcher bei der Chlorophyllkomponente b beschrieben worden ist, fehlt gänzlich bei dem Methyl-derivat. Starke Schichten zeigen die Transmissionsbänder sehr klar und scharf und sie weisen eine schärfer begrenzte Endabsorption auf, als wir sie beim Phytol ester beobachtet haben.

Schicht in mm	0,0312 g in 1 Liter Äther ($\frac{1}{1000}$ Mol. in 20 Liter)			
	0,5	2,5	5	10
Band I	—	666 . 660	667 . . 660	668 ... 660 ..
„ II	645 641	648 ... 639	650 — — 638	651 — 635 .
„ III	—	—	—	615 612
„ IV	—	—	—	599 . 587
„ V	—	—	—	—
„ VI	—	—	—	—
„ VII	—	—	—	—
„ VIII	462 .. 451	468 — 446	471 — 445 .	475 —
„ IX	433 426	434 .. 424	435 — — 422 .	
Endab- sorption (X)	—	406 —	409 —	

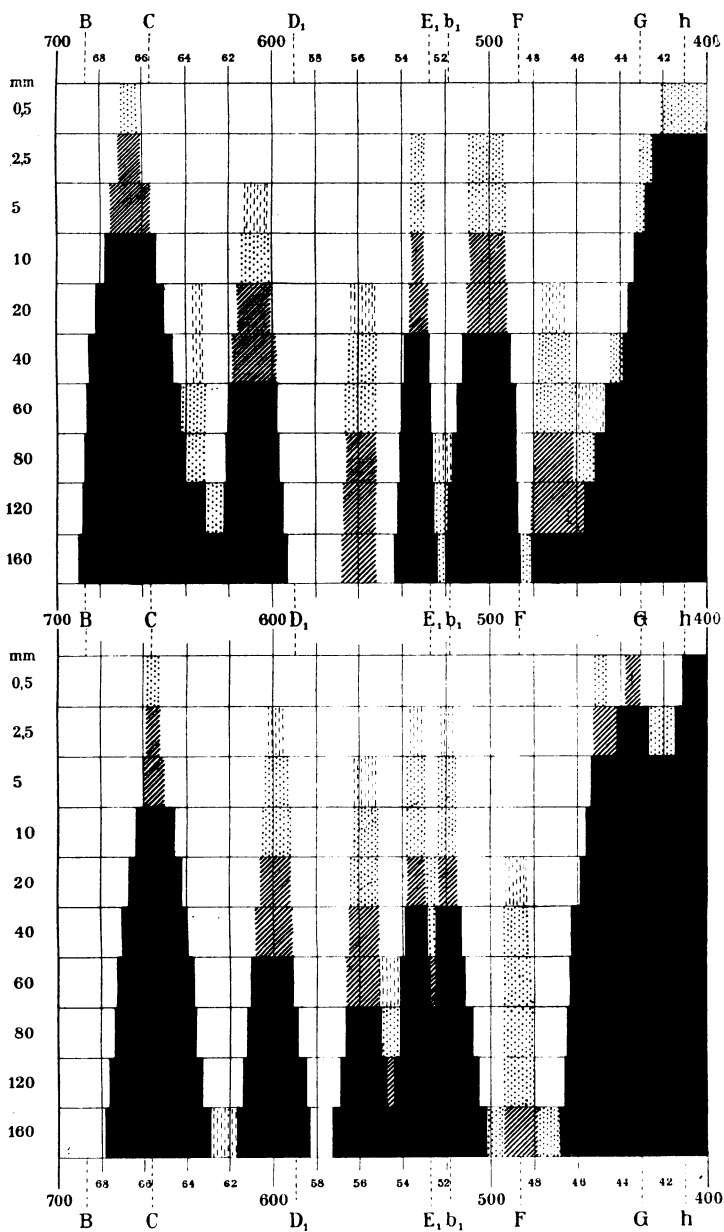
Schicht in mm	0,0312 g in 1 Liter Äther ($\frac{1}{100}$ Mol. in 20 Liter)			
	20	40	80	160
Band I	671 — 660 —	674 — 627	676 — 581 ..	680 — 525
„ II	654 — 631	616 . 610	572 ... 559 .	
„ III	600 .. 585	600 ... 583	550 — — 530	
„ IV	570 561	571 . 559	509 . 500	
„ V	547 . 532	547 .. 531	490 —	
„ VI	507 500	507 500	509 .. 493 —	509 .. 493 —
„ VII	—	—	—	
„ VIII	—	—	—	
„ IX	480 —	485 —	—	—
Endab- sorption (X)	—	—	—	

Reihenfolge nach der Intensität VIII, II, IX, X, I, IV, III, VI, V, VII.



Figur I.

Die Methylchlorophyllide: a (oben) und b (unten).



Figur II.
Die Methylphosphoride: a (oben) und b (unten).

*Vergleich der beiden Komponenten miteinander und mit
ihrem natürlichen Gemisch.*

Um den Unterschied zwischen den beiden Komponenten deutlich zu zeigen und die Spektralphotographien durch die prägnante graphische Darstellung unserer Messungen zu ergänzen, stellen wir in der vorstehenden Fig. I die Absorption von je 10 Schichten der beiden Methylchlorophyllide nebeneinander.

Man erkennt, daß die Spektralbänder von a und b nicht kongruent sind, an folgenden Abweichungen:

1. Die Absorption von b im Rot (nämlich das zweite Band der gegabelten Absorption) liegt mehr gegen Orange hin *neben* dem Absorptionsstreifen I von a.

2. Dasselbe gilt von der Absorption im Orange: Band IV von b (das zweite Band der gegabelten Absorption im Orange) liegt mehr gegen Gelb hin *neben* dem Absorptionsstreifen II von a.

3. Auch das in den Beginn vom Grün fallende Band V von b liegt nach der stärker gebrochenen Seite hin gerade *neben* dem korrespondierenden Band von a im Gelb.

4. Die Absorption von b im Blau kommt schon *vor* der Absorption von a (Band VII) im Indigblau.

Das von Willstätter und Benz¹⁾ beschriebene Spektrum des „krystallisierten Chlorophylls“ ist das Spektrum eines an der Komponente a reichen Gemisches der Äthylchlorophyllide a und b.

Dem Spektrum alkoholischer und ätherischer Extrakte²⁾ frischer oder vorsichtig getrockneter Blätter wie auch dem oft beschriebenen Spektrum lebender Blätter fehlt die feine Gliederung, welche das Spektrum der getrennten Komponenten aufweist. Das Band im Rot erscheint verglichen mit der Absorption bei den zwei Komponenten verbreitert durch die Nebeneinanderlagerung

¹⁾ Diese Annalen 358, 285 (1907).

²⁾ R. Willstätter und M. Isler, diese Annalen 380, 176 (1911); M. Tswett, in dem russischen Buche S. 163.

der beschriebenen Absorptionen. Die Absorption im Blau und Indigblau wird durch den Gehalt an Carotin und Xanthophyll erheblich verstärkt, so daß man nicht gut das Band von b neben dem von a zu erkennen vermag.

5. Phäophytinkomponente a (Fig. V der Tafeln).

Die ätherische Lösung ist olivgrün mit roter Fluoreszenz, in dünner Schicht sehr ähnlich der Lösung von Phytochlorin e. Zwischen den Fraunhoferschen Linien B und G besteht das Spektrum aus sieben scharf getrennten Bändern. Die Absorption im Rot ist gegenüber der Chlorophyllkomponente a fast unverändert, aber außerordentlich verstärkt die Absorption im Grün, nämlich die links und rechts von E nebeneinander liegenden Bänder IV und V des Chlorophylls (beim Phäophytin V und VI) haben sehr an Intensität gewonnen. Daher ist

Schicht in mm	0,0420 g in 1 Liter Äther ($\frac{1}{1000}$ Mol. in 20 Liter)		
	1,25	5	20
Band I	671..663	675— — 658	682— 650
„ II	—	—	637 632
„ III	—	613 603	615...601
„ IV	—	—	564 553
„ V	535 530	536..530	537— — 529
„ VI	509 494	509..493	510— — 491
„ VII	—	—	478 464
Endabsorption(VIII)	430.420— —	436.429—	451.439—

Schicht in mm	0,0420 g in 1 Liter Äther ($\frac{1}{1000}$ Mol. in 20 Liter)		
	40	80	160
Band I	684—647	} 687—642..632	} 689—632...
„ II	637 632		
„ III	619— — 600	622—597	623—593
„ IV	564.552	566...552	568— — 552
„ V	539—528	} 541—526	} 543—523..
„ VI	513—490		
„ VII	479.463	} 480...462.	} 519—486..
Endabsorption(VIII)	452..441		
		453—	480— — 461..
			455—

die Reihenfolge nach der Intensität, wenn die Endabsorption mit VIII bezeichnet wird, die folgende: VIII, I, VI, V, III, VII, IV, II.

Die photographische Aufnahme läßt nicht erkennen, daß das Band im Rot von einem getrennten schmalen Streifen im Rotorange begleitet wird; er ist auf der Tafel nur als Schatten am Bande I zu sehen.

6. Phäophytinkomponente b (Fig. VI der Tafeln).

Die Lösung in Äther ist braunrot mit roter Fluoreszenz, die Farbe erinnert an die Phylorhodine. Das Spektrum setzt sich aus acht zumeist scharfen Bändern zusammen, abgesehen von der Endabsorption, aber es ist doch weniger gegliedert als das der Chlorophyllkomponente b. Statt der gegabelten Absorptionen weist das Phäophytin b im Rot und Orange je ein einfaches Band auf. Die Absorption im Grün ist in dem Doppelbande IV und V verstärkt, wenn auch nicht ganz in dem Maße wie bei dem analogen Derivat von a.

Die Absorptionsspektren der Phäophytinkomponenten a und b zwischen den Fraunhoferschen Linien B und F sind gleichartig und einander sehr ähnlich trotz der auffallenden Farbverschiedenheit der beiden Lösungen. Das Band im Rot und das im Orange ist bei b gegen Violett hin verschoben, erheblich gegen Rot hin verschoben ist das äußere Band im Grün, so daß die beiden Bänder im Grün nahe aneinander und hart an die Linie E gerückt sind. Der schmale Streifen II von a fehlt der Verbindung b. Unterscheidend gegenüber a ist ferner eine zweiarmlige, sehr starke Absorption im Indigblau (Band VII und VIII).

Das Absorptionsspektrum der Phäophytinkomponente b besteht also aus je einem Band im Rot und Orange, vier Streifen im Grün und den beiden im Blau, wozu noch die kräftige Endabsorption (IX) hinzukommt.

Reihenfolge nach der Intensität: IX, VIII, VII = I, IV, V, II, III, VI.

Tswett¹⁾ hat schon in einer zur spektroskopischen Prüfung hinreichenden Menge die Komponente b des Phäophytins abgetrennt. Unsere Beobachtung differiert von seiner Beschreibung in einem Punkte: er verzeichnet ein schmales II. Band, das im Orange bei $\lambda = 628 - 622 \mu\mu$ liegt. Wir finden an dieser Stelle weder beim Phytyl- noch beim Methylphäophorbid b eine Absorption.

Schicht in mm	0,0420 g in 1 Liter Äther		
	0,5	2,5	10
Band I	659.653	672 660...651	674...661—648
„ II	—	604 596	606...593
„ III	—	—	564.553
„ IV	—	537 531	538..530
„ V	—	—	523.516
„ VI	—	—	—
„ VII	452.446	453...441	457—
„ VIII	438...430		
Endabsorption (IX)	411—	415—	

Schicht in mm	0,0420 g in 1 Liter Äther		
	40	80	160
Band I	679—641	681—636	} 698.685—631.
„ II	608—593	612—590	
„ III	565...551	} 567—551.	} .
„ IV	539—530		
„ V	524—515		
„ VI	515.491	} 542—511...489	} 572—486..
„ VII	} 462—		
„ VIII			
Endabsorption (IX)			

7. Methylphäophorbid a (Fig. VII der Tafeln, Fig. II im Texte).

Von dem Phytolderivat, der Komponente a des Phäophytins, unterscheidet sich das Methylphäophorbid a weder in der Stärke noch in der Lage der Absorptionsbänder;

¹⁾ Ber. d. deutsch. botan. Gesellsch. 25, 137 (1907); Biochem. Zeitschr. 10, 404 (1908). In dem zitierten Buche S. 234.

nur sind dieselben bei dem Methylester schärfer begrenzt und die Endabsorption beginnt etwas später. Da im übrigen unsere vollständige Messung an Lösungen von äquimolekularem Gehalt übereinstimmende Zahlen ergeben haben, genügt es, die Beobachtungen an zwei Schichten anzuführen.

Schicht in mm	0,030 g in 1 Liter Äther ($1/1000$ Mol. in 20 Liter)	
	5	20
Band I	676 — — 657	682 — 650
„ II	—	637 632
„ III	613 603	616...601
„ IV	—	564 553
„ V	536..530	537 — — 529
„ VI	509..493	510 — — 492
„ VII	—	477 466
Endabsorption	434.429 —	436 —

8. Methylphäophorbid b (Fig. VIII der Tafeln, Fig. II im Texte).

Die Methylverbindung der Reihe b zeigt natürlich auch im wesentlichen Übereinstimmung mit der entsprechenden Phäophytinkomponente. Immerhin sind mehrere kleine Abweichungen, die hier auftreten, nicht unerheblich, was vielleicht zum Teil davon herrühren mag, daß unser Präparat der Phäophytinkomponente nicht in ebenso tadelloser Beschaffenheit erhalten worden ist wie die schön krystallisierende Methylverbindung. Hauptsächlich ist bei dem Methylphäophorbid das Absorptionsband I im Rot schmaler und schärfer begrenzt, daher erscheint die Farbe des Phytolderivates auch dem unbewaffneten Auge etwas mehr gelbstichig. Endlich ist das Band VI, welches wir oben nur als einen breiten Schatten an dem Doppelband IV—V im Grün wahrgenommen hatten, gegen Violett hin davon weggerückt als ein isolierter Streifen in dem Beginn der blauen Region.

Schicht in mm	0,030 g in 1 Liter Äther		
	0,5	2,5	10
Band I	658.653	659...652	664 — 646
„ II	—	603 595	605..593
„ III	—	—	563.552
„ IV	—	537 531	538..530
„ V	—	523 517	524..516
„ VI	—	—	—
„ VII	452.447	453...442	457 —
„ VIII	438...431	— 427.	
Endabsorption	411 —	415 —	

Schicht in mm	0,030 g in 1 Liter Äther		
	40	80	160
Band I	670 — 640	674 — 636	678 — 629
„ II	608 — — 591	612 — 589	616 — 584
„ III	565...551	566 — 550.	573 — 502..
„ IV	539 — 529..		
„ V	525 — 513		
„ VI	494.483	494..481	494...479.
„ VII	463 —	465 —	468 —
„ VIII			
Endabsorption			

Reihenfolge nach der Intensität: wie bei 6.

*Vergleich der Phäophytin-Komponenten und der beiden
Methylphäophorbide (Fig. II im Text).*

Die Hauptabsorption von b im Rot und das Band im Orange greifen weiter nach Violett hin. Der äußere Streifen des Doppelbandes im Grün fällt bei b in die Lücke zwischen den beiden Gabeln der entsprechenden Absorption von a. Die aus dem Gesamtchlorophyll entstehenden Gemische der Phäophytinkomponenten a und b (z. B. das von Willstätter und Hocheder¹⁾ beschriebene Präparat) zeigen daher alle Absorptionsstreifen verbreitert und verschwommen im Vergleich mit

¹⁾ Diese Annalen 354, 227 (1907).

der scharfen Begrenzung und charakteristischen Gliederung der Spektren beider Komponenten.

9. Phytochlorin e (Fig. IX der Tafeln).

a) In ätherischer Lösung.

Das Phytochlorin zeigt ein aus fünf scharf begrenzten Bändern zusammengesetztes Spektrum, das dem der Phäophytinkomponente a äußerst ähnlich ist. Nur fehlen hier die schwachen Bänder II und VII des oben beschriebenen Spektrums, oder genauer, sie sind nur als schwache Schatten wahrzunehmen. Die übrigen fünf Bänder aber zeigen nicht allein dieselbe Reihenfolge hinsichtlich der Intensität: I, V, IV, II, III, sie stimmen auch in ihrer Stärke und Breite und fast genau im Ort überein mit den entsprechenden Bändern des Phäophorbidspektrums. Die Übereinstimmung ist überraschend, weil das Phytochlorin e ja keineswegs die den Estern Phäophytin und Methylphäophorbid zugrunde

Schicht in mm	0,030 g Lactamhydrat in 1 Liter Äther (etwa $\frac{1}{1000}$ Mol. in 20 Liter)		
	2,5	10	20
Band I	672 — — 661	678 — 655	679 — 652 635
„ II	—	616 602	617..603
„ III	—	—	563 553
„ IV	535.527	535..527	535...527
„ V	508..492	509...491	510 — — 490
Endabsorption	411 —	427 —	432 —

Schicht in mm	0,030 g Lactamhydrat in 1 Liter Äther (etwa $\frac{1}{1000}$ Mol. in 20 Liter)		
	40	80	160
Band I	683 — 648.632	686 — 644..631	689 — 630...619
„ II	617...603	619 — — 602	619 — 599
„ III	564.553	565..553	567...553
„ IV	537 — — 527	538 — 526	540 — 525
„ V	512 — 488	516 — 484 472	518 — 482
Endabsorption	437 —	444 —	448 —

liegende Carbonsäure ist; die konstitutionelle Verschiedenheit zwischen letzterem und dem Phytochlorin zeigt sich vielmehr darin, daß die Phäophorbide viel schwächer basisch sind als die Phytochlorinester und daß sie bei der Reaktion mit Alkalien nicht durch einfache Verseifung, sondern unter intermediärem Auftreten der braunen Phase in Phytochlorin e übergehen.¹⁾

b) *In salzsaurer Lösung.*

Die Lösung des Phytochlorins in verdünnter Salzsäure ist blau, ihre Nuance hängt von der Stärke der Säure ab; wir beschrieben das Spektrum der durch Auflösen von Lactamhydrat in konz. Salzsäure und Verdünnen auf einen Gehalt von 3,0 Proz. Chlorwasserstoff bereiteten Lösung. Die Absorptionsstreifen erscheinen nach ihrer Zahl und Form nicht erheblich geändert, wohl aber hinsichtlich der Intensität. Vor allem ist das Doppelband IV und V im Grün sehr verblaßt. Das Band III des Phytochlorins ist aus der grünen Region ganz ins Gelb gerückt und hinsichtlich der Stärke an die zweite Stelle getreten. Die Begrenzungen sind weniger scharf als bei dem Spektrum der indifferenten Lösung.

Schicht in mm	0,030 g Lactamhydrat in 1 Liter 3 proz. Salzsäure		
	20	40	80
Band I	680 — 647	685 — 638	} 691 — 632...589
„ II	619.607	620..607	
„ III	589..578	589...578	589 — — 578
„ IV	540.525	540..525	540...523
„ V	—	505 489	508.487
Endabsorption	443 —	448 —	453 —

Reihenfolge nach der Intensität: I, III, II, IV, V.

10. Phytochlorin f.

Das Phytochlorin f besitzt in ätherischer Lösung schön grüne Farbe, es ist viel weniger olivstichig als

¹⁾ R. Willstätter u. M. Utzinger, diese Annalen **382**, 129 (1911).

Chlorin e. Während man die Isomeren mit unbewaffnetem Auge leicht unterscheiden kann (natürlich viel sicherer durch Prüfen der Salzsäurezahl), zeigen die Spektre nur die geringsten Differenzen. Bei Phytochlorin f sind nur die Bänder IV und V ein wenig gegen Violett hin verschoben und sie sind ein bischen schmaler, auch die Endabsorption beginnt bei einer etwas kleineren Wellenlänge.

Schicht in mm	0,030 g Chlorin f in 1 Liter Äther		
	2,5	20	80
Band I	673 — — 662	680 — 652 631	685 — 645..631
„ II	—	616..604	617 — — 602
„ III	—	—	563.552
„ IV	530.525	531..525	533 — — 523
„ V	506..490	506 — — 487	512 — 483
Endabsorption	410 —	428 —	442 —

Die Lösung von Chlorin f in 10 prozentiger Salzsäure kann man nicht mit der oben beschriebenen 3 prozentigen salzsauren Lösung von Phytochlorin e vergleichen, da die Farbe der Chlorine desto mehr vom Blau in Grün übergeht, je konzentriertere Salzsäure als Lösungsmittel dient. Wir führen zur Charakterisierung von Phytochlorin f nur für die Schicht von 40 mm das Spektrum der Lösung von 0,03 g in 1 Liter 10 prozentiger Salzsäure an:

Band I 678 — 637, Band II 613.598, Band III 579.567, Band IV 534..521, Band V 500.487, Endabsorption von 441.

11. Phytorhodin g (Fig. X der Tafeln).

Das Phytorhodin g, dessen ätherische Lösung weinrot gefärbt ist, zeigt ein schönes Spektrum von einfacherer Gliederung: der stärkste Absorptionsstreifen der sichtbaren Region liegt wie durchwegs bei den Chlorophyllderivaten im Rot, aber nahe am Übergang in Orange; im Grün liegt ein kräftiges Doppelband, außerdem gibt es nur noch im Orange ein schwächeres,

viertes Band. Die Reihenfolge der Bänder nach ihrer Intensität ist demnach: Endabsorption, I, IV, III, II.

Mit dem viel komplizierteren Spektrum der Phäo-
phytinkomponente b und des Methylphäophorbids b ist
das relativ einfache Phytorhodinspektrum sehr nahe ver-
wandt. Die Abweichungen bestehen nämlich nur darin,
daß das auf der Fraunhoferschen Linie F liegende
Band VI der Komponente b hier fehlt und die charak-
teristische dreiarmlige Absorption im Grün ohne Änderung
des Ortes zu einem Doppelstreifen verschmolzen ist.
Bei Phytorhodinkali hingegen hat die Absorption im
Grün wieder genau dieselbe Form wie bei den Phäo-
phorbiden. Viel bedeutender sind natürlich die Unter-
schiede gegenüber dem Phytochlorin e; beim Rhodin sind
die zwei Bänder im Rot und Orange gegen Violett hin
verschoben; statt der über das ganze Grün verteilten
drei Streifen zeigt das Rhodin nur zwei kräftige Bänder.

Schicht in mm	0,030 g Rhodin in 1 Liter Äther (etwa $\frac{1}{1000}$ Mol. in 20 Liter)		
	2,5	10	20
Band I	659..649	662 — 649	664 — 646
„ II	602.595	603.594	605..593
„ III	568.555	569.554	569..554
„ IV	537.517	536..518	538...516
Endabsorption	446 —	451 —	453 —

Schicht in mm	0,030 g Rhodin in 1 Liter Äther (etwa $\frac{1}{1000}$ Mol. in 20 Liter)		
	40	80	160
Band I	667 — 641	673 — 636	677 — 630
„ II	607...592	608 — — 590	614 — 588.580
„ III	570...553	576 — — 552.	} 580 — 497
„ IV	539 — — 516	541 — 509	
Endabsorption	455 —	459 —	465 —

Die smaragdgrüne Lösung des Phytorhodins in
9prozentiger Salzsäure zeigt ein aus denselben Streifen
zusammengesetztes Spektrum. Band I ist stärker, breiter,
weiter nach der kurzwelligen Seite sich erstreckend,

nämlich tief in Orange hinein, auch II ist gegen Violett gerückt, IV und V sind schmaler und schwächer, das letztere gegen Rot hin verschoben.

Schicht in mm	40	80
Band I	663 — 631	671 — 621 . 608
„ II	595.588	595..588
„ III	570 556	571.559
„ IV	546..530	545...529
Endabsorption	466 —	473 —

III. Kapitel.

Die Bildung komplexer Kaliumverbindungen.

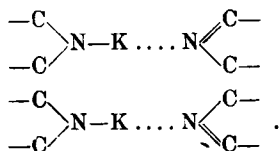
Das Chlorophyll und seine in alkalischen Medien gebildeten Spaltungsprodukte Chlorophyllin, Rhodophyllin, Glaukophyllin, Pyrrophyllin, Phyllophyllin, haben wir als Verbindungen mit komplex gebundenem Magnesium erklärt. Diese Bindungsweise des Metalls wird bewiesen durch die Beständigkeit der Verbindungen gegen Alkalien bis zu sehr hohen Temperaturen und sie wird demonstriert durch den Farbwechsel beim Austritt des Magnesiums aus den Phyllinen. Das Magnesium kann, wie bekannt, in den Chlorophyllderivaten durch viele Schwermetalle ersetzt werden, z. B. durch Zink, Kupfer und Eisen; die so entstehenden komplexen Metallverbindungen haben mit den magnesiumhaltigen Chlorophyllderivaten die Beständigkeit gegen Alkalien gemein, sie übertreffen die letzteren bei weitem an Beständigkeit gegen Säuren.

Wir haben vor kurzem beobachtet¹⁾, daß die Spaltungsprodukte der Chlorophylle mit Alkalihydroxyd Verbindungen einzugehen vermögen, die in überraschendem Maße an die natürlichen Magnesiumverbindungen erinnern. Phytochlorin ist in indifferenten Lösungen olivgrün, Phytorhodin weinrot, die Alkalisalze zeigen in alkoholischer Lösung recht genau die Absorptionsspektren

¹⁾ R. Willstätter und M. Utzinger, diese *Annalen* 382, 170 und 189 (1911).

der magnesiumfreien Chlorophyllabkömmlinge, aus welchen sie hervorgegangen sind, nämlich das Chlorin stimmt mit der Komponente a des Phäophytins, das Rhodin mit b überein. Löst man hingegen Phytochlorin und Phytorhodin in konzentriertester alkoholischer Kalilauge auf, so schlägt die Farbe vollkommen um in intensives Chlorophyllgrün, und zwar in einem Fall in das Blaugrün der Komponente a, im anderen Fall in das Gelbgrün der zweiten Komponente.

Zum Vergleich mit den so gebildeten Kaliumverbindungen haben wir nun die Absorptionsspektren derjenigen Chlorophyllalkalisalze der Reihen a und b untersucht, welche bei der Zersetzung durch Säure Phytochlorin e und Phytorhodin g liefern, also die Produkte der vor kurzem zum erstenmal beschriebenen raschen Verseifung in der Hitze¹⁾: iso-Chlorophyllinkalium a und b. In den Absorptionerscheinungen stimmen die Chlorophyllinsalze in höchst konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge als Lösungsmittel mit der Auflösung von Phytochlorin und Phytorhodin in denselben Medien so vollkommen überein, daß man das einwertige Alkalimetall analog dem Magnesium im Chlorophyll gebunden annehmen muß. Das Kalium hat also den Wasserstoff von zwei Iminogruppen substituiert und hat durch seine Partialaffinität mit zwei anderen stickstoffhaltigen Gruppen einen Komplex gebildet:



Dieser Komplex erleidet schon beim Verdünnen der alkalischen Lösung mit Alkohol Dissoziation. Bei den komplexen Metallverbindungen der Chlorophyllgruppe wird also jeder Grad von Beständigkeit verwirklicht, die

¹⁾ Diese Annalen 382, 138 (1911).

Verbindungen der einwertigen Alkalien existieren nur in konzentrierten Alkalien, die Magnesiumverbindungen werden schon durch Säure zersetzt, Kupferverbindungen entstehen in der größten Verdünnung¹⁾ und sind gegen starke Alkalien und gegen starke Säuren äußerst resistent.

Die Annahme, daß das Kalium den mehrwertigen Metallen analog reagiert, hat nichts Befremdendes, nachdem die grundlegenden Untersuchungen von A. Hantzsch²⁾ die Pantochromie und Chromotropie bei den verschiedenen Salzen der Violursäure und verwandter Oximinoketone kennen gelehrt haben.

Nach den optischen Verhältnissen und den Beständigkeitsverhältnissen sind in der Chlorophyllgruppe die komplexen Verbindungen greifbarer, bestimmter unterschieden von einfachen Salzen als in manchen anderen Gruppen. Man erklärt z. B. die Beizenfärbungen, indem man nach A. Werner³⁾ die Farblacke als komplexe Metallverbindungen betrachtet. Nun zeigt das Alizarin nur Absorption der kurzen Wellenlängen und auch seine Aluminiumverbindung, die ja gerade als konstitutionell verschieden von Alizarin selbst aufgefaßt wird, absorbiert gleichartig im Violett. (Wir haben das Spektrum des

¹⁾ Die Bildung dieser komplexen Chlorophyllderivate kann zum empfindlichen Nachweis von Spuren der Schwermetalle (Zn, Cu) dienen. Wir finden z. B. im Methylalkohol I von Kahlbaum Kupfer, wenn wir darin Phytochlorin e lösen und einige Zeit stehen lassen. Die Reaktion erfolgt rascher bei Gegenwart von Pyridin. Man führt dann das Chlorophyllderivat wieder in Äther über und entfernt durch Waschen mit 10 prozentiger Salzsäure quantitativ das überschüssige Phytochlorin. Im Äther bleibt die gegen Säure beständige, intensiv blaugüne Kupferverbindung des Phytochlorins e.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 966 (1909). — A. Hantzsch und P. C. C. Isherwood, ebenda S. 986. — A. Hantzsch u. B. Issaias, ebenda S. 1000. — A. Hantzsch und W. Kemmerich, ebenda S. 1007. — Siehe auch H. Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig 1911.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1062 (1908).

selben in Chinolinlösung betrachtet.) Dagegen verhalten sich verschieden vom Alizarin und der Aluminiumverbindung die Alkaliverbindungen, die noch nicht als komplexe Derivate beschrieben worden sind. Alizarin bildet zweierlei Alkalisalze, die nach ihren optischen Eigenschaften gewiß keine einfachen Alizarinsalze sind. Wenn man die gelbe ätherische Lösung des Alizarins mit sehr verdünnter Kalilauge ausschüttelt ($\frac{1}{2000}$ n-KOH ist geeignet, $\frac{1}{8000}$ n-KOH wird nur noch wenig, $\frac{1}{10000}$ n-KOH nicht mehr angefärbt), oder mit Ammoniak ($\frac{1}{10000}$ bis $\frac{1}{10}$ normal), so entsteht eine rote Lösung, mit etwas konzentrierterer Kalilauge (etwa mit $\frac{1}{60}$ n-KOH) entsteht die blauviolette Lösung eines zweiten Salzes. Die letztere zeigt vier Absorptionsbänder im sichtbaren Teil des Spektrums I $\lambda = 625 \dots 602 \mu\mu$, II 580 — — 556, III 536..520, IV 500.485, Endabsorption von 412. Es scheint also, daß die Oxyanthrachinone recht verschiedenartige komplexe Metallverbindungen zu bilden imstande sind; die Alizarinsalze sind noch nicht genügend untersucht und erklärt.

1. Iso-Chlorophyllinkalium a (Fig. III im Texte).

Wir haben das Methylchlorophyllid a in wenig Pyridin gelöst und in siedende 30 prozentige methylalkoholische Kalilauge eingetragen, dann wurde die alkalische Flüssigkeit bis auf die für die vergleichsweise untersuchte vollständige Komplexbildung des Phytochlorins erforderliche Konzentration eingedampft, d. i. bis auf einen Gehalt von 44 Proz. KOH, den wir durch Titration feststellten. Die alkalische Lösung wurde mit methylalkoholischer Kalilauge von derselben Konzentration auf 1 Liter gebracht. Sie durfte nicht stehen gelassen werden, da sie nach dem Erkalten bald rasch, bald langsam krystallisierte.

Die alkalische Lösung von iso-Chlorophyllin a ist grünblau und zeigt sehr starke leuchtend rote Fluoreszenz. Da beim Verdünnen mit Wasser die Farbe schön blaugrün bleibt, war die Magnesiumverbindung unversehrt.

Das Absorptionsspektrum ist ähnlich dem von Chlorophyll, aber die Bänder sind weniger scharf; das Band I ist gegen Violett hin verschoben und fast ganz ins Orange gerückt; Band III ist schwächer geworden und steht jetzt hinter dem Band IV an Intensität zurück.

Schicht in mm	0,031 g Methylchlorophyllid in 1 Liter 44 prozentiger KOH in CH ₃ OH			
	10	20	40	80
Band I	652 — 629	655 — 623	658 — 618	662 — 615 — —
„ II	605 . 587	605 . . 585	606 . . . 583	607 — 582 .
„ III	—	—	569 562	571 . . 562
„ IV	532 519	532 . . 518	533 . . . 518	535 — — 516
„ V	—	497 490	498 . 488	498 . . 486
„ VI	463 . 452	465 . . 452	468 — — 452 .	472 —
Endabsorption	436 —	439 —	443 —	

2. Phytochlorin e in alkalischer Lösung (Fig. III im Texte).

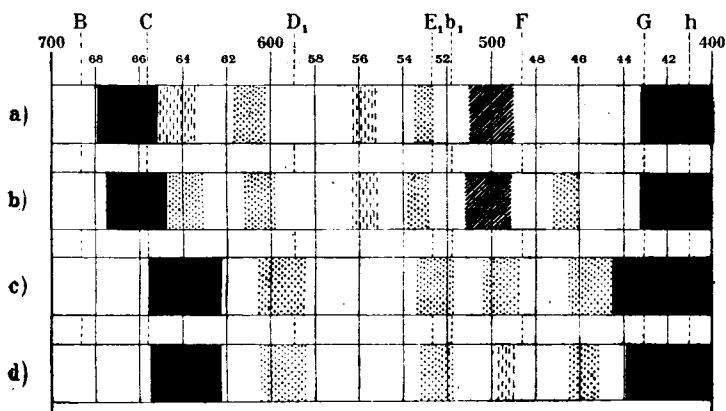
a) *Normales Alkalisalz.*

In verdünnter methylalkoholischer Kalilauge zeigt Phytochlorin ähnliche Farbe wie in indifferenten Solvenzien. Aber das Spektrum des Alkalisalzes nähert sich noch mehr dem von Phäophytin und Methylphäophorbid a. Während die Bänder II und VII dem Phytochlorin fehlen (sie treten nur als schwache Schatten auf), zeigt die alkalische Lösung alle sieben Bänder des Spektrums, der Phäophorbide, III und V allerdings mit etwas geringerer Intensität.

Schicht in mm	0,030 g in 1 Liter 5 prozentiger KOH in CH ₃ OH			
	10	20	40	80
Band I	672 — 652	} 675 — 648 . 631	} 678 — 644 . . 630	} 681 — 627
„ II	637 631			
„ III	611 600	612 . 598	612 . . 597	613 — — 597
„ IV	—	563 552	564 . . 552	564 . . 552
„ V	537 . 530	538 . . 529	538 . . . 529	539 — — 529
„ VI	510 . . . 492	512 — — 491	514 — 490	518 — 487
„ VII	472 461	472 . 461	473 . . 461	475 — — 460
Endabsorption	430 —	433 —	438 —	445 —

b) Komplexe Kaliumverbindung.

Die Lösung von Phytochlorin in 30 prozentiger methylalkoholischer Kalilauge ist bis auf einen Gehalt von 45—46 Proz. KOH abgedampft worden. Die Farbe war sehr schön blaugrün, sie hielt sich stundenlang unverändert und wurde dann langsam olivgrün. Die alkalische Masse besaß tiefrote Fluoreszenz, aber weniger leuchtend rote als Iso-Chlorophyllinkalium. Die spektroskopische Messung haben wir vor dem völligen Erkalten



Figur III.

rasch ausgeführt; wiederholte Messung ergab übereinstimmende Resultate.

Das Spektrum weist vier Absorptionsbänder des Chlorophyllinsalzes (I, II, IV, V) in gleicher Lage und

Schicht in mm	0,030 g Chlorin in 1 Liter 45 prozent. KOH in CH_3OH			
	10	20	40	80
Band I	653 — 629	656 — 623	} 661 — 618 ... 585 }	} 667 — 584 }
„ II	605 586	606 . 585		
„ III	—	—	—	584 .. 563
„ IV	534 518	534 .. 518	537 ... 518	538 — — 516 ..
„ V	—	504 . 488	505 .. 486	508 ... 485
„ VI	—	} 465 . }	} 468 ... }	} 468 — — 455 — }
Endab- sorption	413 —			
		445 —	450 —	

Stärke auf, nur nicht ebenso scharf begrenzt, Band VI mit etwas verminderter Intensität; das schwache Band III erscheint in dicker Schicht als ein Schatten an II. Gegenüber dem Phytychlorin ist also namentlich die Hauptabsorption im Grün sehr geschwächt.

3. Iso-Chlorophyllinkalium b (Figur IV im Texte).

Die Lösung des iso-Chlorophyllinkaliums b in höchst konzentrierter methylalkoholischer Kalilauge haben wir ebenso bereitet wie die von a; sie ist gelblichgrün mit sehr intensiver bräunlich roter Fluoreszenz. Beim Verdünnen mit Methylalkohol oder Wasser bleibt die Farbe rein grün; die Spaltung durch Säure lieferte reines Phytorhodin g.

Dem Absorptionsspektrum fehlen die schwächeren Bänder III, V, VII des Spektrums von Chlorophyll b oder sie treten nur bei dicken Schichten als Verbindungsschatten zwischen den starken Streifen auf. Dadurch vereinfacht sich die Absorption zu einem Spektrum, das zwischen den Linien C und E aus vier Bändern besteht: Die Hauptabsorption, das Doppelband I—II, ist vom Rot ganz ins Orange gerückt.

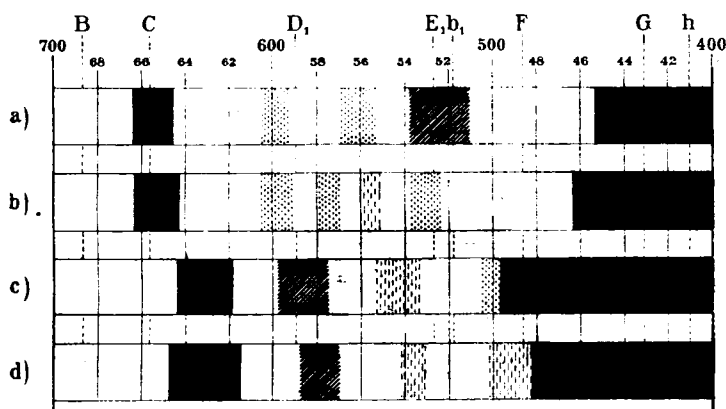
Schicht in mm	0,031 g Methylchlorophyllid in 1 Liter 45 prozentiger KOH in CH ₃ OH			
	10	20	40	80
Band I	646 — — 636 ...	} 648 — 615	} 651 — 610	} 656 — 554 ...
„ II	630 — — 620			
„ III	587 .. 572	588 ... 570	593 — 564	
„ IV	—	542 531	544 . 529	} 546 — — 523
Endab- sorption	477 —	501 482 —	503 . 486 —	
				504 .. 490 —

4. Phytorhodin g in Kalilauge (Fig. IV im Texte).

Die Lösung des Rhodins in verdünnter methylalkoholischer Kalilauge zeigt ein Absorptionsspektrum, das dem der Phäophytinkomponente b und des Methylphäophorbids b noch weit ähnlicher ist als das des

freien Rhodins. Zwar fehlt auch dem Phytorhodinkalium wie dem Phytorhodin das auf der Fraunhofer'schen Linie F liegende Band VI, aber die Absorption im Grün hat wieder die charakteristische dreiarmige Form.

Wie unsere Fig. IV deutlich zeigt, ist das Absorptionsspektrum der Lösung von Phytorhodin g in sehr konzentrierter methylalkoholischer Lauge ganz gleichartig mit dem von iso-Chlorophyllinsalz b. Die Endabsorption rückt herein bis übers ganze Blau; von der anderen Seite rückt das I. Band ganz ins Orange. Zwischen diesen liegt nur ein kräftiger Streifen im Orangegelb und ein geringfügiger mitten im Grün.



Figur IV.

Schicht in mm	a) 0,030 g Rhodin in 1 Liter 5 prozentiger KOH in CH ₃ OH		
	10	20	40
Band I	660 — 646	663 — 643	667 — 639
„ II	605 . 592	605 .. 591	607 — 591 .
„ III	578 571	579 . 570	579 .. 568
„ IV	—	560 551	560 . 551
„ V	536 525	537 .. 524	538 ... 522
Endabsorption	460 —	463 —	467 —

Schicht in mm	b) 0,030 g Rhodin in 1 Liter 48 prozentiger KOH in CH_3OH		
	10	20	40
Band I	642 — — 622	644 — 619	} 649 — 614 . 600 — — 571 . 532
„ II	597 .. 576	598 ... 575	
„ III	—	553 534	
Endabsorption	502 .. 490 —	505 .. 497 —	509 .. 503 —

Untersuchungen über Chlorophyll;

von *Richard Willstätter*.

XVIII. Über die Reduktion des Chlorophylls I;

von *Richard Willstätter* und *Yasuhiko Asahina*.

[Mitteilung aus dem chemischen
Laboratorium der Eidgenöss. Technischen Hochschule in Zürich.]

(Eingelaufen am 27. September 1911.)

Theoretischer Teil.

Bei der Reduktion des Hämins mit Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid haben M. Nencki und J. Zaleski¹⁾ das Hämopyrrol entdeckt. Sie haben die Formel $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ für die Base aus der Analyse des krystallisierten Pikrats und der amorphen Verbindung mit Quecksilberchlorid abgeleitet. Wie die nahe Beziehung zwischen dem Hämatoporphyrin und dem Phylloporphyrin von Hoppe-Seyler und E. Schunck erwarten ließ, ist es auch gelungen, das Hämopyrrol aus einem Chlorophyllderivat abzuspalten. Nencki hat nämlich gemeinsam mit L. Marchlewski²⁾ bei der Reduktion von Phyllocyanin-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 997 (1901).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1687 (1901).

kupferacetat die Bildung von Hämopyrrol beobachtet und die Base als Quecksilberverbindung analysiert.

Wenige Monate nach der Publikation seiner Entdeckung starb Nencki. Und seitdem ist das Hämopyrrol, so leicht zugänglich es ist nach dem Verfahren von Nencki und Zaleski, und so wichtig für die Kenntnis von Blut- und Blattfarbstoff, nur unzureichend untersucht worden.

Marchlewski¹⁾ hat Nenckis Arbeit fortgesetzt und in einer Reihe von Publikationen die Bildung von Azofarbstoffen aus dem Hämopyrrol nach dem Verfahren von O. Fischer und E. Hepp²⁾ beschrieben. Im Laufe dieser Untersuchungen hat Marchlewski³⁾ auch noch einmal mit einem Chlorophyllderivat die Reduktion ausgeführt und die Azoverbindungen aus „Chlorophyllpyrrol“ und Hämopyrrol übereinstimmend gefunden. Damit ist wenigstens gezeigt, daß ein Bestandteil dem Hämopyrrol beider Herkunft gemeinsam ist.

Über die Natur der Seitenketten im Hämopyrrol haben die Untersuchungen von W. Küster Aufschluß

¹⁾ J. Buraczewski u. L. Marchlewski, Zeitschr. f. physiol. Chem. **43**, 410 (1904—1905). H. Goldmann u. L. Marchlewski, ebenda **43**, 415 (1904—1905). H. Goldmann, J. Hetper und L. Marchlewski, ebenda **45**, 176 (1905). J. Buraczewski und L. Marchlewski, ebenda **47**, 331 (1906). L. Marchlewski und St. Mostowski, ebenda **51**, 464 (1907). L. Marchlewski und J. Rettinger, ebenda **54**, 151 (1907); Biochem. Zeitschr. **10**, 437 (1908). L. Marchlewski, Zeitschr. f. physiol. Chem. **56**, 316 (1908) und **61**, 276 (1909). J. Buraczewski und L. Marchlewski, Bull. de l'Acad. d. Sc. d. Cracovie **1904**, 397. L. Marchlewski, J. Hetper und H. Goldmann, ebenda **1905**, 279. J. Buraczewski und L. Marchlewski, ebenda **1906**, 13. L. Barabaß und L. Marchlewski, ebenda **1909**, 555. Z. Leyko und L. Marchlewski, ebenda **1909**, 583. L. Marchlewski u. J. Robel, ebenda **1910**, 1. H. Malarski und L. Marchlewski, ebenda **1910**, 173. L. Marchlewski, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 259 (1910).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2251 (1886).

³⁾ L. Barabaß und L. Marchlewski, Bull. de l'Acad. d. Sc. d. Cracovie **1909**, 555 und H. Malarski und L. Marchlewski, ebenda **1910**, 173.

gegeben. Hatten Nencki und Zaleski von einer Butyl- oder Propylgruppe gesprochen, so machte es W. Küster¹⁾ durch die Oxydation zum Methyläthylmaleinimid sehr wahrscheinlich, daß das Hämopyrrol ein α -Methyl- β , β -methyläthylpyrrol ist. Überdies hat Küster²⁾ gezeigt, daß das Hämopyrrol aus einem anderen Kern des Hämins hervorgeht als die Hämatinsäure; denn seine Bildung erfolgt ohne Abspaltung von Kohlendioxyd.

Das Hämopyrrol ist nach Küster³⁾ nicht einheitlich. Mit Mineralsäuren trennte Küster das Gemisch in eine saure und eine basische Fraktion. Die erstere enthielt das Pyrrol, die letztere wahrscheinlich das entsprechende Pyrrolin, beide gaben dasselbe Maleinimid bei der Oxydation. Es ist aber zu bezweifeln, daß sich dieser Befund bei der Oxydation des reinen Pyrrolins bestätigen wird; die basische Fraktion konnte nicht frei von dem Pyrrol sein, so daß wohl dieses allein zum Imid oxydiert worden ist.

Mit größeren Mitteln und Mengen ist O. Piloty⁴⁾ daran gegangen, Hämopyrrol in reinem Zustand darzustellen. Er führte die Reduktion mit Zinn und Salzsäure aus. Das Pyrrol versuchte er von hydrierten Basen durch fraktionierte Destillation im Vakuum zu trennen. Sein Hämopyrrol krystallisiert teilweise, der Schmelzpunkt liegt bei 39°; das Pikrat hat stets den Schmelzpunkt 108,5°. Den Konstitutionsbeweis von Küster

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2953 (1902). W. Küster u. K. Haas, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2472 (1904). W. Küster, diese Annalen 346, 1 (1906). Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2017 (1907). Zeitschr. f. physiol. Chem. 55, 526 (1908). Abderhaldens Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden II, 625 (1910).

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 55, 526 (1908); 61, 164 (1909); Ber. d. d. chem. Ges. 43, 370 (1910).

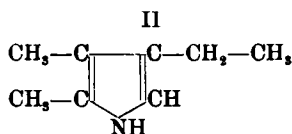
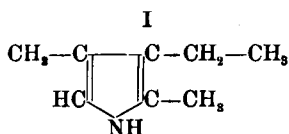
³⁾ Ber. d. d. pharm. Ges. 16, 400 (1906); Zeitschr. f. physiol. Chem. 55, 526 (1908).

⁴⁾ Diese Annalen 366, 237 (1909). O. Piloty und E. Quitmann, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4693 (1909). O. Piloty, diese Annalen 377, 314 (1910).

vervollständigt Piloty, indem er das Hämopyrrol mit salpetriger Säure zum Oxim des Methyläthylmaleinimids oxydiert.

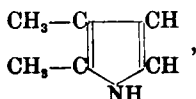
Neben dem Hämopyrrol findet Piloty bei der Spaltung des Hämatoporphyrins mit Zinn und Salzsäure eine Carbonsäure auf von der Zusammensetzung $C_8H_{11}(NH)COOH$, die Phonopyrrolcarbonsäure. Sie liefert durch Abspaltung von Kohlendioxyd wider Erwarten nicht Hämopyrrol, sondern ein Isomeres, das Phonopyrrol. Die neue Base unterscheidet sich wesentlich vom Hämopyrrol; sie ist flüssig, ihre ätherische Lösung scheidet keine Verbindung mit Pikrinsäure ab; die Oxydation mit salpetriger Säure gibt kein Oxim des Methyläthylmaleinimids.

Nach Piloty sind Hämo- und Phonopyrrol die zwei möglichen α -Methyl- β , β -methyläthylpyrrole:



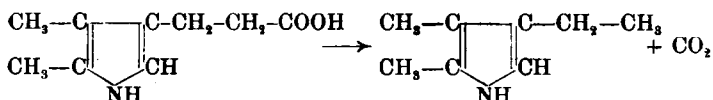
und zwar wird für das Phonopyrrol diese Annahme vertreten, obwohl es im entscheidenden Punkt, in welchem Phono- und Hämopyrrol übereinstimmen müßten, vom Hämopyrrol abweicht: Phonopyrrol ließ sich nämlich nicht in Methyläthylmaleinimid überführen.

Da beim Zerfall in der Kalischmelze aus der Hämatopyrrolidinsäure, in deren Molekül die Phonopyrrolcarbonsäure enthalten ist, eine als $\alpha_1\beta_1$ -Dimethylpyrrol gedeutete Base¹⁾ hervorgeht,



¹⁾ Diese Interpretation der Base geht darüber hinweg, daß sie nicht kuppelt.

so weist Piloty dem Phonopyrrol die zweite Formel zu und erklärt seine Bildung aus der Carbonsäure in folgender Weise:



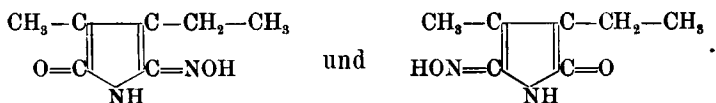
Um das Pyrrol aus Chlorophyll und Hämin zu vergleichen, haben wir die Reduktion von Chlorophyllderivaten begonnen und auch die Spaltung des Hämins kennen gelernt. Die ersten Versuche zeigten, daß zwar die hydrierten Pyrrolbasen, die bisher immer gestört haben, durch Ausschütteln mit Mononatriumphosphat leicht und quantitativ abgetrennt werden können, daß aber das so gereinigte Pyrrol keine einheitliche Verbindung ist, sondern ein Gemisch von drei Basen. Für seine Zerlegung bietet die fraktionierte Destillation im Vakuum keine Aussicht. Wir haben daher versucht, durch fraktionierte Krystallisation der Pikrate eine Trennung zu erzielen, aber nicht mit vollkommenem Erfolg. Die Pikrate bilden Mischkrystalle; das schwerstlösliche und das leichtestlösliche Pikrat sind am ehesten rein zu erhalten, aber nur sehr schwierig das Pikrat von mittlerer Löslichkeit. Hingegen haben wir eine gute Methode in der fraktionierten Salzbildung mit Pikrinsäure gefunden; durch die mehrmalige Anwendung des Verfahrens haben wir die drei Komponenten des Hämopyrrols isoliert.

Für denjenigen Bestandteil des Gemisches, der am meisten den bekannten Angaben für Hämopyrrol entspricht, behalten wir den Namen Hämopyrrol bei. Die Base liefert mit salpetriger Säure ein Oxim des Methyläthylmaleinimids, das den von Piloty beobachteten Schmelzpunkt 201° zeigt. Sie gibt ein Pikrat vom Schmelzpunkt $108-109^\circ$. Ungefähr so schmelzen auch Gemische dieses Pikrats mit denen der anderen Komponenten; dadurch erklären sich die Angaben der Lite-

ratur¹⁾ für das Hämopyrrolpikrat; das Pikrat in den Händen der früheren Autoren war nicht homogen. Beim Umkrystallisieren behalten übrigens die Pikratgemische ihren Schmelzpunkt nicht.

Eine zweite Base ist isomer mit der ersten; wir schlagen für sie den Namen iso-Hämopyrrol vor. Sie ist total verschieden vom Phonopyrrol und es ist also für dieses mit Unrecht die Formel eines α -Methyl- β , β -methyläthylpyrrols in Anspruch genommen worden.

Das iso-Hämopyrrol verhält sich bei der Oxydation gleich dem Hämopyrrol und zwar gibt es mit salpetriger Säure das zweite von der Theorie geforderte Oxim des Methyläthylmaleinimids, dessen Schmelzpunkt erst bei 219° liegt:



Das iso-Hämopyrrol krystallisiert, sein Schmelzpunkt liegt bei 16—17°, sein Pikrat schmilzt bei 119°.

Die dritte Komponente, eine Base vom Schmelzpunkt 66—67° ist zusammengesetzt $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$, enthält also ein Kohlenstoffatom mehr. Sie soll als Phyllopyrrol bezeichnet werden. Sie entspricht nicht etwa den Angaben für das krystallisierte Hämopyrrol von Piloty und ist nur reiner, sondern sie zeigt von den hauptsächlichsten Merkmalen des Hämopyrrols keines.

In ätherischer Lösung liefert das Phyllopyrrol auch ein schönes Pikrat (Schmelzp. 95°), es ist das leichtest-lösliche. Die Oxydation mit Chromsäure und die Einwirkung von salpetriger Säure verläuft nicht glatt, das Imid der Methyläthylmaleinsäure ist nicht erhalten worden.

Von den beiden Pyrrolbasen mit acht Kohlenstoff-

¹⁾ Hans Fischer [Zeitschr. f. physiol. Chem. 73. 228 (1911)] hat vor kurzem für das Pikrat des Hämopyrrols den Schmelzp. 116° (korr.) beobachtet, der für das Gemisch richtiger ist als die älteren Angaben.

atomen unterscheidet sich das Phyllopyrrol vor allem durch das Ausbleiben der Fichtenspanreaktion und der von P. Ehrlich¹⁾ aufgefundenen und von O. Neubauer²⁾ aufgeklärten Farbreaktion mit Dimethylaminobenzaldehyd. Auch wird es in saurer Lösung durch Diazoniumsalz nicht gefällt.

Dennoch kann die Base nichts anderes sein, als ein Pyrrol. Denn sie nimmt bei der Reduktion 4 At. Wasserstoff auf und liefert ein gesättigtes Hydroderivat. Daselbe ist — ungeachtet aller Verschiedenheit der zugrundeliegenden Pyrrole — äußerst ähnlich den zum Vergleich dargestellten Hämopyrrolidinen. Wäre die kristallisierte Base ein Hexahydromethylindol, so könnte sie nur 2 At. Wasserstoff addieren.

Die Unterschiede zwischen Hämo- und Phyllopyrrol erklären sich dadurch, daß im letzteren alle vier Kohlenstoffatome Seitenketten tragen.

Die Fichtenspanreaktion ist analog der Dimethylaminobenzaldehydreaktion als eine Kondensation von Aldehyden des Holzes mit den Pyrrolkernen zu verstehen. F. Feist³⁾ hat gezeigt, daß die am Kohlenstoff tetrasubstituierten Pyrrole sich nicht mit Aldehyden zu kondensieren vermögen, und H. Fischer⁴⁾ hat in seiner in der Klinik von Friedrich v. Müller ausgeführten Arbeit zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe richtig, wenn auch noch ohne experimentellen Beleg, angegeben, daß die an den vier Kohlenstoffatomen substituierten Pyrrole die Ehrlichsche Reaktion nicht erfüllen.

Eine andere Angabe der Literatur steht aber unserer Erklärung des Phyllopyrrols im Wege.

Piloty⁵⁾ hat nämlich vor kurzem auf synthetischem

¹⁾ Die medizinische Woche 1901, Nr. 15, S. 151.

²⁾ Sitzungsber. d. Ges. f. Morphologie u. Physiologie in München 19, 32 (1903); Verhandl. d. Ges. d. Naturf. u. Ärzte, Kassel 1903, II. Teil, 2. Hälfte, S. 68.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1647 (1902).

⁴⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 73, 204 (1911).

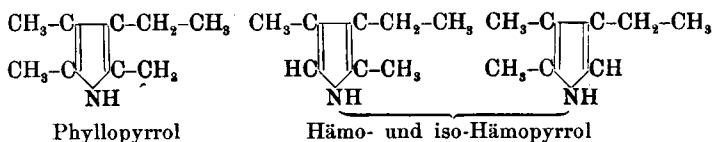
⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 497 (1910).

Wege ein β, β' -Dimethyl- α, α' -diäthylpyrrol bereitet und angegeben, daß diese Base die Fichtenspanreaktion sehr stark zeige. Indessen besteht nach der Kenntnis vom Phyllopyrrol kein Zweifel mehr, daß das synthetische Pyrrol von Piloty etwas anderes ist oder enthält. Das Bild der tetraalkylierten Pyrrole ist mit der Beschreibung des Phyllopyrrols gezeichnet.

Noch einen besonders interessanten Unterschied weist Phyllopyrrol gegenüber dem Hämopyrrol und gegenüber den Angaben der Literatur auf. Es wird von wäßriger Quecksilberchloridlösung nicht gefällt, es ist also bei der Abscheidung des Hämopyrrols nach Nencki und Zaleski¹⁾ stets in der Mutterlauge geblieben.

Die trisubstituierten Pyrrole werden von Quecksilberchlorid gefällt, das tetrasubstituierte nicht. Demnach ist die Reaktion der Pyrrole mit dem Quecksilberchlorid nicht, wie man angenommen hat, eine Salzbildung am Stickstoff (mit Kalium gibt Phyllopyrrol natürlich ein Salz), sondern wahrscheinlich eine Mercuration am Kohlenstoff, wie sie zuerst beim Thiophen von J. Volhard²⁾, bei vielen aromatischen Verbindungen von O. Dimroth³⁾ und anderen Forschern beobachtet worden ist.

Den drei Komponenten des Pyrrolgemisches kommen also die Formeln zu:



Die wichtigsten Merkmale dieser Pyrrole sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt;

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1003 (1901).

²⁾ Diese Annalen **267**, 172 (1891).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2154 (1898); **32**, 758 (1899); **35**, 2032, 2853 (1902).

	Hämopyrrol	iso-Hämopyrrol	Phyllopyrrol
Siedep. ¹⁾ u. 12 mm 725 mm	86—87° 198°	88° 198°	92—93° 213°
Schmelzpunkt	flüssig	16—17°	66—67°
Schmelzpunkt des Pikrats	109°	119°	95°
Fichtenspan- reaktion	intensiv	intensiv	keine Reaktion
Mit wäßriger HgCl ₂ -Lösung	gefällt	gefällt	nicht gefällt
Mit salpetriger Säure	Imidoxim vom Schmelzp. 201°	Imidoxim vom Schmelzp. 218—219°	keine glatte Reaktion

Die drei Basen entstehen immer nebeneinander bei der Reduktion von Derivaten des Chlorophylls mit Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid oder mit Zinn und Salzsäure, sowie bei der Reduktion des Hämins nach Nencki und Zaleski oder von Hämatoporphyrin nach Piloty. Also auch da tritt das Gemisch der drei Komponenten auf, wo nur auf zwei Kerne des Farbstoffmoleküls oder vielleicht sogar nur auf einen einzigen die Bildung flüchtiger Basen zurückzuführen ist.

Von den Chlorophyllderivaten, die wir untersucht haben, hat Phylloporphyrin die größte Ausbeute an flüchtigem Reduktionsprodukt geliefert, weil es nur eine Carboxylgruppe enthält. Von der Rolle der vier stickstoffhaltigen Kerne des Phylloporphyrins bei der Oxydation und der Reduktion mag man sich folgende Vorstellung bilden: Zwei Kerne liefern bei der Reduktion die Hämopyrrole. Es sind die nämlichen, aus denen bei der Oxydation²⁾ das Methyläthylmaleinimid hervorgeht. Ein Kern tritt nach der Reduktion als Phyllopyrrol auf;

¹⁾ Nach O. Piloty (diese Annalen 366, 252 [1909]) soll Hämopyrrol unter 11 mm Druck zwischen 96 und 104°, unter 23 mm aber viel tiefer, nämlich bei 86—87° sieden.

²⁾ R. Willstätter und Y. Asahina, diese Annalen 373, 227 (1910).

es ist wahrscheinlich derselbe, der bei der Oxydation verloren geht. Der vierte Kern behält bei der Reduktion wie bei der Oxydation sein Carboxyl; er bildet also kein flüchtiges Pyrrolderivat; sein Oxydationsprodukt ist das Imid der Hämatinsäure.

Experimenteller Teil.

I. Kapitel: Die Pyrrole aus Hämin.

1. Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid und Fraktionierung des Gemisches von Pyrrolbasen.

Zur Darstellung von Hämin. Das Hämin haben wir nach unserer früher beschriebenen Ausführungsweise¹⁾ der Methode von Schälfejeff und von Nencki-Zaleski dargestellt. Bei der Gewinnung größerer Mengen haben wir mit fünf Rundkolben von 4 Liter gearbeitet, die mit je 3 Liter Eisessig unter Zusatz von Chlornatrium beschickt und auf einem Dampfbad erhitzt wurden. In jeden Kolben trugen wir einen Liter defibriniertes und durch dünne Gaze filtrierte Blut unter Umschwenken in zwei Portionen ein und zwar durch einen Tropftrichter, dessen Ablaufrohr nahe über dem Eisessig endete und die Gefäßwand nicht berührte; nach Zusatz eines halben Liters machten wir eine Pause, bis die Temperatur wieder auf 95° gestiegen, ließen dann den Rest einlaufen und erhitzen abermals eine Viertelstunde. Wir konnten so mit den einfachsten Hilfsmitteln 25 Liter Blut im Tag verarbeiten. Unsere Ausbeute betrug durchschnittlich 4,5 g und manchmal etwas mehr als 5 g Hämin; die von O. Piloty²⁾ angegebene Ausbeute von 7,33 g aus einem Liter Blut können wir nicht erreichen.

Unser Hämin ist als Rohprodukt rein genug für die weitere Verarbeitung z. B. auf Hämatoporphyrin; es enthält nicht die von Piloty beobachtenden störenden Beimischungen, welche auf die Anwendung von konzen-

¹⁾ Diese Annalen 373, 232 (1910).

²⁾ Diese Annalen 377, 358 (1910).

trierterer Blutflüssigkeit und die Ersparnis an Eisessig zurückzuführen sind.

Reduktion. Die Spaltung des Hämins durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure mit Jodphosphonium haben wir im wesentlichen nach den Angaben von Nencki und Zaleski¹⁾ und zwar mit Portionen von 25—50 g Hämin ausgeführt. Bei unserem Hauptversuche, dessen Aufarbeitung allein beschrieben werden soll, sind 300 g Hämin in zwölf Chargen reduziert worden. Wir erhitzen je 25 g Hämin mit dem Gemisch von 450 ccm Eisessig und 500 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 zunächst $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf dem Dampfbad; das Hämin ging rasch in Lösung; die Flüssigkeit wurde rotbraun und dann durch das Freiwerden von Jod allmählich tiefbraun. Dann trugen wir unter weiterem Erwärmen nur 20 g Phosphoniumjodid²⁾ in kleinen Portionen während einer halben Stunde ein. Diese Menge reichte zur Aufhellung der Lösung hin, so daß am Ende eine Probe beim Versetzen mit Wasser klar und hellgelb war. Wir verdünnten mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Wasser und trugen calcinierte Soda ein bis zu stark alkalischer Reaktion; man kann die Pyrrole ausäthern, aber reiner erhält man sie (wenngleich mit einem kleinen Verlust durch Harzbildung) bei der Destillation mit Wasserdampf. Die übergehenden Basen fingen wir in Vorlagen auf, die mit Äther und verdünnter Natronlauge beschickt waren; die Extraktion mit Äther wurde durch Aussalzen vervollständigt.

Die getrennten Chargen der 300 g-Portion sind in rascher Folge der Dampfdestillation unterworfen und die Ätherextrakte für die Aufarbeitung vereinigt worden.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1002 (1901).

²⁾ Nach Nencki und Zaleski wären 40—45 g, nach W. Küster (siehe z. B. in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Band II, S. 626) 50 g Phosphoniumjodid anzuwenden; offenbar entsteht bei Anwendung von überschüssigem Phosphoniumjodid mehr sekundäres Reduktionsprodukt („basisches“ Hämopyrrol).

Zur Abtrennung der hydrierten Pyrrolbasen, die wir als sekundäre Produkte der Reduktion fürs erste nicht in unsere Untersuchung einbezogen haben, schütteln wir die gesamte Ätherlösung der Basen dreimal mit 30 prozentiger Mononatriumphosphatlösung aus. Die starken Basen werden quantitativ weggenommen, ohne daß etwas von den Pyrrolen mitgeht. Dann wird die ätherische Lösung mit ein wenig Lauge und mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.

Fraktionierte Salzbildung mit Pikrinsäure. Zunächst zerlegen wir das Gemisch durch fraktionierte Pikratbildung in die den drei Komponenten entsprechenden, aber noch unreinen Hauptfraktionen.

Die Lösung (800 ccm) enthielt 70 g Basen, gegen 80 Proz. davon konnten wir in der Form der Pikrate isolieren (155 g). Mit der berechneten Menge Pikrinsäure (etwa 135 g) reicht man nicht aus, da sich namentlich das Pikrat des Phyllopyrrols nur aus überschüssiger ätherischer Pikrinsäure gut ausscheidet. Wir wenden daher 150—160 g Pikrinsäure an und isolieren zehn Fraktionen der Pikrate, die sich zu drei Hauptfraktionen zusammenfassen lassen.

1. Auf Zusatz von 30 g Pikrinsäure, gelöst in 600 ccm wasserhaltigem Äther, schieden sich rasch 35,0 g Pikrat aus. Prismen vom Schmelzp. 116° (unscharf), Schmelzpunkt einer aus Alkohol umkrystallisierten Probe 119° .

2. Das Filtrat von 1. gab mit 10 g Pikrinsäure in 200 ccm feuchtem Äther in einer Stunde 7,0 g Pikrat. Prismen, Schmelzpunkt (unscharf) 116° ; eine aus Alkohol umkrystallisierte Probe schmolz bei 119° .

3. Das Filtrat wurde wieder mit 10 g Pikrinsäure in 200 ccm Äther vermischt und einige Stunden im Eisschrank aufgestellt. Es gab 19,0 g Pikrat vom Schmelzpunkt 116° , lange und kurze Prismen. Eine umkrystallisierte Probe schmolz bei 119° .

Die drei Abscheidungen (zusammen mit 7a) vereinigten wir zur *I. Hauptfraktion* (etwa 62 g); sie ent-

hielt viel iso-Hämopyrrol (Schmelzpunkt des Pikrats 119°) und wenig Hämopyrrol (Schmelzpunkt des Pikrates 108° bis 109°).

4. Das Filtrat lieferte mit 10 g Pikrinsäure in 200 ccm Äther wieder 6,5 g Pikrat, Nadeln und Täfelchen vom Schmelzp. $108-109^{\circ}$, der sich beim Umkrystallisieren nicht änderte.

5. Nochmals mit der gleichen Menge Pikrinsäure entstand eine weitere Abscheidung von 12,5 g Pikrat, bei 109° schmelzend.

6. Das Filtrat versetzten wir mit der doppelten Menge Pikrinsäure, also 400 ccm Ätherlösung; in $1\frac{1}{2}$ Stunden schieden sich 11,0 g Pikrat vom Schmelzp. 108° bis 109° aus.

7. Das Filtrat ließen wir mit 15 g Pikrinsäure in 300 ccm Äther im Kälteraum über Nacht stehen; die neue Ausscheidung betrug 9,0 g, sie schmolz bei 108° und bestand aus feinen Nadeln und derben Tafeln. Aus dem Gemisch mechanisch isolierte Tafeln zeigten den Schmelzp. 118° . Man sieht, daß die Trennung nicht in einem einmaligen Prozesse gelingt. Zuerst hat sich hauptsächlich iso-Hämopyrrol, dann größtenteils Hämopyrrol ausgeschieden; nachdem der größte Teil der letzteren Base ausgefällt worden, setzt die Lösung von neuem etwas iso-Hämopyrrolsalz ab. Der Rest des Hämopyrrols mischt sich dem Phyllopyrrolpikrat bei.

Die 7. Fraktion erforderte eine Vorbehandlung, ehe sie rein genug war, mit den anderen Krystallisationen vereinigt zu werden. Wir schüttelten sie mit einem Gemisch von 1 Vol. Äther und 2 Vol. Essigester an, bis der ungelöste Teil aus ziemlich einheitlichen derben Prismen bestand. Dann krystallisierten wir die letzteren aus Alkohol um und erhielten so 1,4 g lange Säulen vom Schmelzp. $115^{\circ}:7a$. Die alkoholische Mutterlauge sowie die ätherisch-essigätherische Lösung gaben 6,0 g Pikrat vom Schmelzp. $108-109^{\circ}:7b$.

Die Krystallisationen 4—6 und 7b (36 g) vereinigten

wir zur *II. Hauptfraktion* und verarbeiteten sie durch eine weitere Fraktionierung auf Hämopyrrol.

8. Zum Filtrat von Hämopyrrolpikrat fügten wir 20 g Pikrinsäure in 400 ccm Äther. Beim Stehen bei 0° entstand keine Krystallisation mehr. Die Lösung wurde deshalb im Vakuum auf zwei Drittel ihres Volumens eingeeengt und dann 1½ Stunden mit Eis gekühlt. Nun bildete sich eine Ausscheidung von nur 4 g Pikrat (Schmelzpunkt gegen 94°).

Bei der Prüfung erwies sich dieses Präparat als Gemisch. Wir schüttelten es mit 100 ccm Äther längere Zeit und filtrierten das Ungelöste ab. Die Lösung lieferte, im Vakuum auf ein kleines Volumen gebracht und mit Pikrinsäure gesättigt, 1 g reines Phyllopyrrolsalz. Den ungelösten Teil krystallisierten wir aus Alkohol um. Zuerst schied sich 1,1 g iso-Hämopyrrolpikrat vom Schmelzpunkt 118—119° ab, dann wenig Pikrat vom Schmelzpunkt 105°, endlich aus der konz. Mutterlauge beim Sättigen mit Pikrinsäure 2,2 g Phyllopyrrolpikrat, mit Pikrinsäure vermischt.

Von Fraktion 8 kamen also etwa 3 g zur *III. Hauptfraktion*.

9. Das Filtrat dampften wir abermals im Vakuum auf sein halbes Volumen ein, diesmal schieden sich 40,0 g Pikrat aus vom Schmelzpunkt gegen 90° als Mehl von mikroskopischen Prismen. Eine Probe gab mit Natronlauge rasch krystallinisch erstarrende Base.

10. Die Mutterlauge sättigten wir mit 30 g fein gepulverter Pikrinsäure. Beim Stehen über Nacht im Eisschrank schieden sich noch 5 g Pikrat von den Eigenschaften der Fraktion 9 aus.

Die Krystallisationen 8, 9 und 10, die hauptsächlich aus Phyllopyrrolsalz bestanden, gaben die *III. Hauptfraktion* (etwa 48 g) und wurden einer wiederholten Fraktionierung unterworfen.

11. Das Filtrat der zehnten Krystallisation lieferte bei weiterem Konzentrieren im Vakuum nur noch eine

kleine Menge von krystallisiertem Pikrat. Daher machten wir mit Lauge die Basen daraus frei, extrahierten sie mit Äther und destillierten den Abdampfückstand derselben von neuem mit Wasserdampf. Dabei ging etwas Öl über, dessen ätherische Lösung mit Pikrinsäure noch eine geringe Abscheidung vom Schmelzp. 118° gab und eine weitere Krystallisation (0,5 g), die gegen 90° schmolz. Bei der Dampfdestillation bleiben aber im Kolben 15 g eines braunen Harzes zurück. Aus diesem ließen sich durch Erwärmen mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium und weitere Verarbeitung genau wie bei der Reduktion des Hämins wieder Pyrrole gewinnen, wenigstens ein Teil der durch die Verharzung verlorenen Basen. Die fraktionierte Pikratbildung lieferte 2,5 g Pikrat vom Schmelzp. 119° und 2 g Pikrat vom Schmelzpunkt 107° und wieder viel Harz.

2. iso-Hämopyrrol, $C_8H_{13}N$.

Reinigung.

Aus 60 g der I. Hauptfraktion wurde die Base isoliert. Wir beschickten einen Scheidetrichter mit $\frac{1}{2}$ Liter Wasser und $\frac{1}{4}$ Liter Äther und trugen unter tüchtigem Schütteln in kleinen Portionen das feingepulverte Pikrat und die zur Zersetzung erforderliche 2n-Natronlauge ein. Die gebildete Natriumpikratlösung ließen wir mehrmals ab, schüttelten sie für sich noch einmal mit Äther aus und fügten diesen zur Hauptportion zusammen mit einer neuen Menge Wasser. Dann fuhren wir mit dem abwechselnden Eintragen von Pikrat und Lauge fort. Die nur wenig rötlich gefärbte ätherische Schicht wurde mit Alkali und mit Wasser gewaschen, mit Ätzkali getrocknet und der Äther unter vermindertem Druck abgedampft. Bei der Destillation im Vakuum gingen 19 g unter 11 mm Druck bei $85-86^{\circ}$ über. Die Base war noch nicht so rein wie andere aus mehrmals umkrystallisiertem Pikrat gewonnene Präparate. Deshalb haben wir mit 18 g der destillierten Rohbase eine zweite

Fraktionierung mit Hilfe von Pikrinsäure ausgeführt, die — allerdings mit Verlusten — eine nach allem Anschein völlig homogene Base lieferte.

Die Rohbase ist mit nur $\frac{2}{3}$ der theoretisch erforderlichen Menge der Säure als Pikrat gefällt und dieses aus Alkohol umkrystallisiert worden. Aus der alkoholischen Mutterlauge und der Restlösung von der Pikratbildung gewannen wir Base zurück und schieden mit der Hälfte der berechneten Säure nochmals Pikrat ab, das gleichfalls umkrystallisiert worden ist. Die Verunreinigung der Rohbase, das Hämopyrrol, blieb in der Mutterlauge.

Aus dem so gewonnenen reinsten Pikrat (24 g vom Schmelzp. 119°) ist endlich das iso-Hämopyrrol frei gemacht und abermals im Vakuum destilliert worden (7 g).

Beschreibung.

Die Base destillierte sehr konstant bei 88° unter 11—12 mm Druck als ein farbloses, nicht fluoreszierendes Öl von eigentümlichem, anhaftendem Geruch. Es erstarrte leicht zu einer blättrigen Krystallmasse vom Schmelzpunkt $16\text{--}17^{\circ}$. Den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck (725 mm) fanden wir nach der Methode [von Schleiermacher bei 198° . $D_4^{20} = 0,915$.

Das Präparat für die Bestimmungen I und II stammte aus einem nur durch Umkrystallisieren gereinigten Pikrat, die Substanz für die Analysen III und IV war durch die scharfe Fraktionierung mit Pikrinsäure gereinigt.

- I. 0,2236 g gaben 0,6354 CO_2 und 0,2080 H_2O .
 II. 0,2458 g „ 25,2 ccm Stickgas bei 17° u. 723,5 mm Druck.
 III. 0,3240 g „ 0,9262 CO_2 und 0,3074 H_2O .
 IV. 0,3034 g „ 31,4 ccm Stickgas bei 15° u. 725 mm Druck.

	Ber. für	Gef.			
	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$	I	II	III	IV
C	77,99	77,50	—	77,96	—
H	10,64	10,41	—	10,61	—
N	11,38	—	11,26	—	11,53

An der Luft ist die Pyrrolbase unbeständig, sie färbt sich rot und verharzt, aber nicht so rasch wie Häm- und Phyllopyrrol, im zugeschmolzenen Rohr sind alle drei unbegrenzt haltbar.

In Wasser ist die Base in der Hitze ein wenig löslich; sie verflüchtigt sich leicht mit Dampf auch aus saurer Lösung mit heftig stechendem Geruch. Schon in $\frac{n}{10}$ -Salzsäure löst sie sich ziemlich rasch und zwar zunächst farblos; die Lösung gibt mit Goldchlorid eine ölige, rasch verharzende Fällung. In schwefelsaurer Lösung wird Permanganat rasch in großer Menge entfärbt.

iso-Hämopyrrol gibt die Fichtenspanreaktion und die Reaktion von Ehrlich: mit der sauren Lösung von Dimethylaminobenzaldehyd entsteht sofort eine kirschsaftrote Lösung, deren Farbe beim Stehen intensiv bläulich rot wird. Das Absorptionsspektrum besteht aus einem intensiven Band in der grünen Region zwischen $\lambda = 565$ und $530 \mu\mu$. Das Spektrum ist also dasselbe wie es Hans Fischer¹⁾ für die Dimethylaminobenzaldehydreaktion der Pyrrolbase aus Bilirubin beschreibt, während nach seiner Angabe Hämopyrrol ein ganz anderes Spektrum zeigen soll, nämlich zwei Streifen, einen bei 680 d. i. im Rot, der bald verschwindet, und einen im Blau bei 490.

Mit Pikrolonsäure gibt iso-Hämopyrrol in alkoholischer Lösung eine langsam in gelblichroten Prismen krystallisierende Verbindung, mit Trinitrobenzol entsteht eine dunkelrote Lösung.

Salze.

Pikrat. Die Krystallform des Pikrates ist nicht so charakteristisch wie der Schmelzpunkt, der bei langsamem Erhitzen scharf bei 119° liegt (korr. bei 121°). Wir haben zwar lange Zeit das Pikrat des iso-Hämopyrrols nur in Prismen, hingegen das Salz des Hämopyrrols stets in Blättchen und Prismen nebeneinander

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 73, 226 (1911).

erhalten, allein die reine iso-Base hat bei der Fällung ihrer ätherischen Lösung mit Pikrinsäure manchmal nur rhombenförmige Täfelchen, zu anderen Malen nur scharf ausgebildete vierseitige Prismen geliefert. Auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol lassen sich die beiden getrennt auftretenden Formen beobachten.

Das Pikrat ist in Äther und kaltem Alkohol schwer, in warmem Alkohol leicht löslich, in Benzol wie in Alkohol, leichter in Essigester und Aceton löslich, in Wasser sehr schwer löslich. In Alkohol und Äther ist die Löslichkeit merklich geringer als die des Isomeren vom Schmelzp. 108° .

Die Analyse ist mit dem Präparat aus Chlorophyll ausgeführt worden (Kap. II, 5).

Chlorpikrat. Mit Chlorpikrinsäure¹⁾ gibt die ätherische Lösung eine hellgelbe krystallinische Fällung, die in Alkohol schwerer löslich ist als das Pikrat und daraus in kurzen Säulen vom Schmelzp. 126° krystallisiert.

0,2756 g gaben 0,0994 AgCl (nach Carius).

Ber. für $C_8H_{13}N \cdot C_6H_2O_7N_3Cl$		Gef.
Cl	9,17	8,92

Styphnat. Zur Charakterisierung der Pyrrolbasen finden wir die styphninsäuren Salze — wir schlagen vor, sie Styphnate zu nennen — geeignet, die sich durch Krystallisationsvermögen, Schwerlöslichkeit und Haltbarkeit auszeichnen; sie sind schöner als die Pikronate und zudem ist das Reagens leichter zugänglich und reiner.

Die warme alkoholische Lösung der Styphninsäure gibt mit der ätherischen Lösung der halben Gewichtsmenge Base zuerst eine tiefbraune Färbung, dann unter Aufhellung eine fast quantitative Krystallisation gelber, schmaler, vierseitiger Blätter. Das Styphnat ist auch in heißem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer löslich, nach dem Umkrystallisieren bildet es schön gelbe,

¹⁾ S. Tijmstra, Rec. trav. chim. Pays-Bas 21, 292 (1902).

lange, viereckige Prismen. Es schmilzt bei 136° und zersetzt sich unter Aufblähen bei 140° . Die Substanz verträgt stundenlanges Aufbewahren im Vakuumexsiccator vor der Analyse.

I. 0,2596 g gaben 0,4342 CO_2 und 0,1011 H_2O .

II. 0,2403 g „ 33,4 ccm Stickgas bei 20° und 711 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$	I	II
C	45,63	45,62	—
H	4,38	4,35	—
N	15,21	—	14,78

Zweites Oxim des Methyläthylmaleinimids.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf das iso-Hämopyrrol haben wir nach den Angaben von Piloty¹⁾ untersucht. In die Lösung des Pyrrols in 20 prozentiger Schwefelsäure trugen wir langsam und vorsichtig konz. Nitritlösung ein, bis eine reichliche Ausscheidung des Oxims entstanden war; das Filtrat von den ziegelfarbigem Krystallen gab an Äther nur ein wenig vom gleichen Oxim, aber kein freies Maleinimid ab.

Das Oxim krystallisiert aus Wasser, worin es sich beim Kochen ziemlich schwer, in der Kälte sehr schwer löst, in hellgelben, zugespitzten Prismen (0,7 g aus 0,9 g Base), die bei $218\text{--}219^{\circ}$ unkor. schmelzen (Schmelzp. kor. $221\text{--}222^{\circ}$).

Die Analyse ist mit einem übereinstimmenden Präparat aus dem Reduktionsprodukt der Chlorophyllderivate ausgeführt worden.

Die Hydrolyse durch Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure lieferte das reine Methyläthylmaleinimid vom Schmelzpunkt 68° .

iso-Hämopyrrolidin, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$.

Durch Wasserstoff bei Gegenwart von Platin lassen sich die Hämopyrrole nicht hydrieren; bei dem Phyllo-

¹⁾ Diese Annalen 366, 254 (1909) und Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4699 (1909).

pyrrol ist der Versuch auch bei 90° ohne Erfolg geblieben. G. Ciamician und P. Magnaghi¹⁾ haben Pyrrol bekanntlich zum Pyrrolidin reduziert, indem sie zuerst mit Zinkstaub und Essigsäure zum Pyrrolin gelangten und dieses mit Jodwasserstoff und Phosphor zur Tetrahydrobase weiter reduzierten.

Wir zogen es vor, die Hämopyrrole und das Phyllopyrrol direkt mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240° zu reduzieren, die Pyrrole wurden quantitativ hydriert, aber nur zum Teil bis zum Pyrrolidin. Wir erhielten stets Gemische von Pyrrolinen und Pyrrolidinen. Dann war es aber ein leichtes, mit der Platin-Wasserstoffmethode die Sättigung mit Wasserstoff zu Ende zu führen. Es wird sich allgemein empfehlen, die Hydrierung der Pyrrole nach unserem Verfahren zu vervollständigen.

5 g iso-Hämopyrrol erhitzen wir mit 30 g Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 und 4 g rotem Phosphor 6½ Stunden auf 235—240°. Die mit Lauge in Freiheit gesetzte Base wurde durch Überführen in Mononatriumphosphat gereinigt; dabei zeigte es sich aber, daß von der Pyrrolbase keine Spur mehr vorhanden war. Eine Probe des Reduktionsproduktes entfärbte in saurer Lösung Permanganat, allerdings sehr langsam. Wir haben deshalb nach dem für die Reduktion ungesättigter Basen von Willstätter und Waser²⁾ erprobten Verfahren sofort die ätherische Lösung der Base mit Platin und Wasserstoff bearbeitet, wobei 400 ccm verbraucht wurden. Dann erwies sich die schwefelsaure Lösung der hydrierten Verbindung gegen Permanganat vollkommen beständig. Mit Pikrinsäure gibt die ätherische Lösung keine Fällung.

Das iso-Hämopyrrolidin destillierte über Bariumoxyd als farblose und stark lichtbrechende, leichtbewegliche Flüssigkeit von narkotischem Geruch. Der Siedepunkt

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2079 (1885).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1176 (1910).

unter 730 mm Druck liegt bei $155-156^{\circ}$, also 43° niedriger als der des entsprechenden Pyrrols. $d_4^{20} = 0,845$, $d_4^{20} = 0,830$.

Die Base ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, viel schwerer in warmem.

I. 0,3032 g gaben 0,8370 CO_2 und 0,3634 H_2O .

II. 0,2831 g „ 29,1 ccm Stickgas bei 22° und 721 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$	I	II
C	75,50	75,29	—
H	13,48	13,41	—
N	11,02	—	10,97

Chlorplatinat. Das iso-Hämopyrrolidin gibt mit Platinchlorwasserstoffsäure einen krystallinischen Niederschlag. Das Salz ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisiert daraus wasserfrei in vierseitigen Prismen vom Schmelzp. $191-192^{\circ}$.

0,2242 g gaben 0,0652 Pt.

	Ber. für $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})_2\text{Cl}_6\text{Pt}$	Gef.
Pt	29,37	29,09

α -Naphthylharnstoff, $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N})(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N})\text{CO}$. Die Base erhitzt sich beim Vermischen mit der molekularen Menge α -Naphthylcyanat und gibt sogleich einen zähen Sirup, der rasch krystallinisch erstarrt. Der Harnstoff ist in Äther leicht, in Alkohol heiß sehr leicht, kalt wenig löslich, aber schwierig daraus krystallisierend. Die Lösung in siedendem Alkohol wurde von Flocken abfiltriert und vorsichtig mit etwas Wasser versetzt; dann krystallisierten feine Prismen vom Schmelzp. 138° aus.

0,2186 g gaben 19,0 ccm Stickgas bei 19° und 730 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{ON}_2$	Gef.
N	9,46	9,54

3. Hämopyrrol, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$.

Fraktionierung.

Aus der II. Hauptportion von unserer ersten Fraktionierung der Pikrate haben wir durch weitere drei

systematische Anwendungen der fraktionierten Salz-
bildung mit Pikrinsäure ein vollkommen homogenes Prä-
parat isoliert.

Zweite Fraktionierung. Die aus 34,5 g Pikrat frei
gemachte Base ist mit einzelnen Zehnteln der zur
Sättigung erforderlichen Menge Pikrinsäure vermischt
worden.

Die ersten vier Zehntel gaben Fällungen (9,8 g), die
einen zu hohen Schmelzpunkt besaßen und sich als Ge-
mische der bei 108 und 119° schmelzenden Pikrate er-
wiesen. Darauf erhielten wir mit dem fünften Zehntel
und dann in einem Male mit der zweiten Hälfte der
Pikrinsäure Krystallisationen vom richtigen Schmelz-
punkt (20 g). Hieraus ist aufs neue das Hämopyrrol
frei gemacht worden.

Dritte Fraktionierung. Diesmal wurde die Pikrinsäure
in noch kleineren Anteilen eingetragen, nämlich in Por-
tionen von 20 ccm feuchter ätherischer Lösung = 1 g
Säure. Die zwei ersten Niederschläge schmolzen zu
hoch, auch der dritte war noch unsicher. Hingegen gab
das vierte Gramm Pikrinsäure 1,1 g reines Hämopyrrol-
pikrat. Darauf wurden 150 ccm Pikrinsäurelösung auf
einmal zugefügt und nach dem Abfiltrieren von 7 g Pikrat
vom Schmelzp. 108° noch eine ebenso reine Krystalli-
sation (3,8 g) durch Einengen im Vakuum gewonnen.
Durch besondere Fraktionierung ist aus den drei ersten
Fällungen noch 1,2 g gutes Pikrat dargestellt worden.

Vierte Fraktionierung. Aus den 13,1 g ist nochmals
das Pyrrol frei gemacht worden. Zur Sicherheit haben
wir endlich die mit dem ersten Zehntel der erforder-
lichen Pikrinsäure entstandene Fällung (0,4 g vom Schmelz-
punkt 107—108°) verworfen. Die folgenden Ausschei-
dungen, im ganzen 11,2 g Pikrat vom Schmelzp. 108°
bildeten unser Ausgangsmaterial für die Bereitung des
freien Hämopyrrols.

Die destillierte Base hat in der Tat wieder das
Pikrat vom Schmelzp. 108° geliefert und bei wieder-

holtem Umkrystallisieren war keine Fraktion von anderem Schmelzpunkt zu beobachten.

Beschreibung.

Das Hämopyrrol siedet unter 12 mm Druck konstant bei 86—87°, hauptsächlich bei 86,4° und destilliert als farblose Flüssigkeit. Die von Piloty beobachtete Fluoreszenz ist auch dieser Komponente des Hämopyrrolgemisches nicht eigen. Der Siedepunkt unter 730 mm, nach Schleiermacher bestimmt, ist 198°. Die Base krystallisiert nicht. $d_4^0 = 0,930$, $d_4^{20} = 0,918$.

I. 0,1754 g gaben 0,4994 CO₂ und 0,1692 H₂O.

II. 0,2618 g „ 27,7 cem Stickgas bei 24° und 725 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₈ H ₁₃ N	I	II
C	77,99	77,65	—
H	10,64	10,79	—
N	11,38	—	11,25

An der Luft bräunt sich das Hämopyrrol rasch und verharzt. Es gibt intensive Fichtenspanreaktion und Dimethylaminobenzaldehydreaktion wie das beschriebene Isomere; das Spektrum der kirschsaftroten Lösung zeigt ein starkes Band im Grün bei $\lambda = 0,52 - 0,56 \mu$.

Die Base ließ sich wie die isomere Verbindung hydrieren; das Hämopyrrolidin gibt ein leicht lösliches platinchlorwasserstoffsaurer Salz, das zunächst ölig ausfällt.

Salze.

Pikrat. Das bei 109° (korr. bei 111°) schmelzende Pikrat krystallisiert bei der Abscheidung aus Äther und beim Umkrystallisieren aus Alkohol in zwei fast immer nebeneinander auftretenden Formen: in langen Prismen sowie in rhombenförmigen Blättchen, deren spitzer Winkel oft abgeschnitten und ausgefranst ist. Das Salz ist in der Wärme in Alkohol, Benzol und Essigester leicht löslich, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, ziemlich leicht in Essigester in der Kälte.

0,2149 g gaben 31,0 ccm Stickgas bei 19° und 725 mm Druck.

Ber. für $C_8H_{13}N \cdot C_6H_5O_7N_3$		Gef.
N	15,91	15,73

Chlorpikrat. Es ist schwerer löslich als das Pikrat und krystallisiert aus alkoholischer Lösung in gelblichen derben Prismen, die bei 118° sintern und bei 123° unter Zersetzung schmelzen.

0,2106 g gaben 0,0770 AgCl (nach Carius).

Ber. für $C_8H_{13}N \cdot C_6H_5O_7N_3Cl$		Gef.
Cl	9,17	9,04

Styphnat. Das noch schwerer lösliche und beständigere styphninsäure Salz bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, gelbe vierseitige Prismen, die ähnlich dem Chlorpikrat bei 120—121° unter Zersetzung schmelzen, nachdem sie etwas zuvor zu sintern begonnen.

0,1997 g gaben 27,8 ccm Stickgas bei 24° und 729 mm Druck.

Ber. für $C_8H_{13}N \cdot C_6H_5O_8N_3$		Gef.
N	15,21	14,88

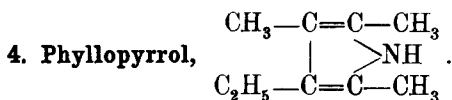
Erstes Oxim des Methyläthylmaleinimids.

In die Lösung des Hämopyrrols in 20 prozentiger Schwefelsäure (1 g in 40 ccm) ließen wir konzentriertes Nitrit eintropfen; anfangs bewirkte der Zusatz eine dunkle Färbung, dann fielen rötlich gelbe Krystalle aus (0,95 g), die ohne Reinigung bei 200°, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser scharf bei 201° schmolzen. In kaltem Wasser ist die Substanz sehr schwer löslich; in reinem Zustand bildet sie hellgelbe derbe Säulen mit rechteckiger Grundfläche.

0,2156 g gaben 35,8 ccm Stickgas bei 17° und 730 mm Druck.

Ber. für $C_7H_{10}O_4N_2$		Gef.
C	18,18	18,40

Von dem Imid der Methyläthylmaleinsäure fand sich in der sauren Mutterlauge dieses Monoxims eine recht kleine Menge; wir isolierten sie durch Ausäthern und erhielten das Imid mit seinem charakteristischen Geruche und einem nur etwas zu niedrigen Schmelzpunkt (65° anstatt 67°).

*Isolierung.*

Das Vorkommen des Phyllopyrrols unter den Reduktionsprodukten von Hämin beobachteten wir zuerst, als wir aus 10 g leichtlöslicher Pikratfraktion (von einem Vorversuch mit 50 g Hämin) die freie Base untersuchten. Nach der Destillation im Vakuum schmolz sie unscharf bei 9°, durch mehrmaliges Ausschütteln mit n-Schwefelsäure erzielten wir unter großem Verlust eine Trennung. Die Hauptmenge der Hämopyrrole ging rasch in Lösung, der ungelöste Anteil war krystallinisch und schmolz bei 57—58°, er gab ein Pikrat vom Schmelzp. 92°. Der neuen Base war nur sehr wenig von den Hämopyrrolen beigemischt. Auf die etwas schwächer basische Natur des krystallisierenden Pyrrols ließ sich eine exaktere Isolierung gründen.

Das Material für einen größeren Versuch bestand in 48 g leichtest löslicher Pikrate (Hauptfraktion III, siehe 1. Abschnitt). Wir machten daraus die Base frei und versuchten beigemischtes Hämopyrrol durch Zusatz von Pikrinsäure in kleinen Anteilen zur ätherischen Lösung (300 ccm) abzutrennen. Durch 66 ccm und 50 ccm Pikrinsäurelösung (5 g in 100 ccm enthaltend) und beim Einengen auf ein Drittel des Volumens wurde nur ein wenig Harz gefällt, beim Versetzen mit weiteren 50 ccm Pikrinsäure nur 0,5 g Krystalle vom Schmelzp. 92°, die wir verwarfen. Das Filtrat lieferte beim Sättigen mit 25 g feingepulverter Pikrinsäure eine Krystallisation von 30 g und bei mäßigem Konzentrieren noch 3 g Pikrat vom unscharfen Schmelzp. 92°. Aus dieser Fraktion von 33 g und getrennt davon aus ihrer Mutterlauge ist das Phyllopyrrol in Freiheit gesetzt worden.

Beschreibung.

Das Phyllopyrrol (9 g aus 33 g Pikrat) ging unter 12 mm Druck konstant zwischen 92—93° über und blieb

beim Einleiten von Wasserstoff durch die Capillare farblos; es krystallisierte schnell. Es war für die Analyse rein genug, aber nicht vollkommen rein. Der Schmelzpunkt, den wir übrigens nicht nach Abpressen, sondern mit dem gesamten Destillat bestimmt haben, lag bei 57° .

- I. 0,2530 g gaben 0,7295 CO_2 und 0,2450 H_2O .
 II. 0,2812 g „ 0,8106 CO_2 „ 0,2738 H_2O .
 III. 0,1779 g „ 17,0 ccm Stickgas bei $18,5^{\circ}$ u. 716 mm Druck.
 IV. 0,1764 g „ 17,6 ccm Stickgas bei 21° u. 727 mm Druck.

	Ber. für	Gef.			
	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}$	I	II	III	IV
C	78,75	78,64	78,62	—	—
H	10,98	10,83	10,89	—	—
N	10,27	—	—	10,32	10,68

Noch etwas reiner war die kleine Menge eines zweiten Präparates aus der ätherischen Mutterlauge unserer 33 g-Pikratkrystallisation. Durch Eintragen von viel Pikrinsäure gewannen wir ein Gemisch von Pikrat und Pikrinsäure; die daraus isolierte Base wurde gleichfalls im Vakuum destilliert. Ihr Schmelzpunkt lag bei 63° , während wir bei dem reinsten Präparat aus Chlorophyll den Schmelzp. $66-67^{\circ}$ beobachtet haben.

Zum Umkrystallisieren haben wir 1,2 g der Hauptmenge im gleichen Gewicht Ather (sie ist spielend darin löslich, aber nicht damit mischbar) oder Petroläther (in diesem ist die Base nicht ganz so leicht löslich wie in ersterem) gelöst und auf die Hälfte eingengt, das Phyllopyrrol krystallisierte in Blättchen, die nach dem Abpressen schneeweiß waren, sich talkartig anfühlten und bei $60-62^{\circ}$ schmolzen.

Unter gewöhnlichem Druck (725 mm Barometerstand) siedet Phyllopyrrol bei 213° (nach Schleiermacher).

Die Base ist an der Luft höchst unbeständig; sie rötet sich und verwandelt sich in braunes Öl, dann in ein erhärtendes Harz.

Kalium reagiert nach gelindem Anwärmen mit dem Phyllopyrrol stürmisch unter Wasserstoffentwicklung und gibt eine Krystallmasse von Kaliumsalz, das von

Wasser nur langsam zersetzt wird. In 1 prozentiger Salzsäure löst sich die Base sehr träge, schneller in konzentrierteren Mineralsäuren; durch Alkalien wird sie daraus in krystallinischen Flocken gefällt.

Die bekannten Farbreaktionen der Pyrrole zeigt das Phyllopyrrol nicht. Es bewirkt nur langsam eine ganz schwache Rötung des mit Salzsäure getränkten Fichtenspanns; wahrscheinlich rührt die spurenweise Reaktion von einer Beimischung der trisubstituierten Pyrrole her.

Mit der sauren Lösung von Dimethylaminobenzaldehyd gibt das Phyllopyrrol keine Färbung.

Mit Diazobenzolsulfosäure liefert es in saurer Lösung keine Abscheidung eines Azofarbstoffes, während die Hämopyrrole unter gleichen Bedingungen schöne Fällungen geben.

Überraschender als das Ausbleiben dieser Kondensationen zu Farbstoffen ist der Unterschied zwischen dem Phyllo- und den Hämopyrrolen im Verhalten gegen Quecksilberchlorid. Die wäßrige (Essigsäure und etwas Alkohol enthaltende) Lösung des tetrasubstituierten Pyrrols wird von Quecksilberchlorid nicht gefällt (unser Präparat aus Hämin gab eine geringe Trübung), während die trisubstituierten Pyrrole in Form des von Nencki und Zaleski beschriebenen unlöslichen Niederschlages von der Zusammensetzung $(C_8H_{12}N)_2Hg.(HgCl_2)_4$ abgeschieden werden. Bei der Ausfällung des „Hämopyrrols“ nach Nencki und Zaleski bleibt also das Phyllopyrrol in den Mutterlaugen. Auf diesen Unterschied läßt sich eine sehr einfache Trennungsmethode gründen, die wir zu untersuchen und genauer auszuarbeiten begonnen haben.

Die Oxydation mit Chromsäure, wobei zunächst ein schwer lösliches Chromat auftritt, und die Reaktion mit salpetriger Säure nehmen bei dem tetrasubstituierten Pyrrol einen anderen und weniger glatten Verlauf als bei der trisubstituierten Verbindung, wie auch nach

Piloty und Quitmann¹⁾ aus dem α_1, α_2 -Dimethylpyrrol durch salpetrige Säure nicht ein analoges Maleinimidoxim entsteht wie aus den Pyrrolen mit einer freien α -Stelle.

Die Salze des Phyllopyrrols sind weniger schön als die der Hämopyrrole. Das Pikrat verharzt leichter. Styphninsäure ist hier der Pikrinsäure nicht vorzuziehen.

Pikrat. Das bei der Isolierung erwähnte Pikrat haben wir auch aus der reinen Base bereitet. 0,8 g Phyllopyrrol in gesättigter Ätherlösung wurden mit der Suspension von 1,5 g Pikrinsäure in 15 ccm Äther vermischt; beim Schütteln löste sich die Säure und das Salz (1,4 g) krystallisierte allmählich in kurzen Säulen.

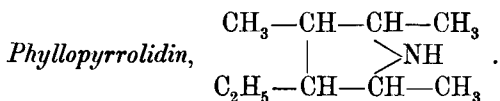
Das Pikrat ist in Äther sehr beträchtlich löslich, in heißem Alkohol sehr leicht, leichter als die Hämopyrrolpikrate, in kaltem Wasser unlöslich. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete es bräunlichgelbe, kleine Prismen vom Schmelzp. 95°. Die Substanz bräunt sich leicht und verharzt oberflächlich, namentlich in feuchtem Zustand.

Für die Analyse war das Präparat zwischen Papier abgepreßt und eine Stunde unter wenig vermindertem Druck im Exsiccator aufgestellt worden.

0,2144 g gaben 31,2 ccm Stickgas bei 21° und 721 mm Druck.

Ber. für $C_9H_{16}N.C_6H_3O_7N_3$
N 15,80

Gef.
15,64



Bei drei- bis sechstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 und rotem Phosphor (5 g Base, 12,5 g Säure, 1,25 g Phosphor) auf 240—250° nahm das Phyllopyrrol nicht genug Wasserstoff auf. Das destillierte Reduktionsprodukt (Siedep. 160—162° bei 725 mm, Geruch intensiv campherartig und zugleich narkotisch) reduzierte in schwefelsaurer Lösung allmählich Permanganat und seine Analyse stimmte für

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4701 (1909).

eine Mischung ungefähr gleicher Teile von Pyrrolin und Pyrrolidin.

- I. 0,1982 g gaben 0,5581 CO₂ und 0,2240 H₂O.
 II. 0,2296 g „ 0,6475 CO₂ „ 0,2598 H₂O.
 III. 0,1922 g „ 18,4 ccm Stickgas bei 22° u. 724 mm Druck.

	Ber. für		Gef.		
	C ₉ H ₁₇ N	C ₉ H ₁₉ N	I	II	III
C	77,61	76,51	76,80	76,92	—
H	12,42	13,57	12,64	12,65	—
N	10,07	9,92	—	—	10,26

Aus dem Gemisch fällt mit ätherischer Pikrinsäure nur das (uns als sekundäres Produkt von der Reduktion der Chlorophyllderivate schon bekannte) Pyrrolin aus als schönes, in feinen Prismen vom Schmelzp. 138° kry-
 stallisierendes Pikrat, während das Pyrrolidinpikrat in Äther gelöst bleibt.

Um zur reinen Tetrahydrobase zu kommen, haben wir daher das mit Jodwasserstoff erhaltene Präparat mit Platinmohr vermischt und mit Wasserstoff bearbeitet; 2 g nahmen rasch gegen 200 ccm Wasserstoff auf, sodann erwies sich die Base als ganz beständig gegen Perman-
 ganat in saurer Lösung.

Das Phyllopyrrolidin ging bei der Destillation über Bariumoxyd zwischen 160 und 164° über als leicht be-
 wegliche Flüssigkeit von $d_4^{20} = 0,843$, $d_4^{20} = 0,824$. Ihr Geruch ist piperidinähnlich, nicht mehr campherartig. In kaltem Wasser ist sie leichter löslich als in warmem. Mit wäßriger Pikrinsäure gibt sie eine ölige Fällung.

- I 0,1512 g gaben 0,4228 CO₂ und 0,1838 H₂O.
 II. 0,1857 g „ 18,1 ccm Stickgas bei 24° u. 727 mm Druck.

	Ber für		Gef.	
	C ₉ H ₁₉ N		I	II
C	76,51		76,26	—
H	13,57		13,60	—
N	9,92		—	10,34

α-Naphthylharnstoff, (C₉H₁₈N)(C₁₀H₈N)CO. Mit Naph-
 thylcyanat verbindet sich das Pyrrolidin unter Erwärmung

zu einem klebrigen Produkt, das aus Weingeist in feinen Nadeln krystallisiert und nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 145° schmilzt.

0,1876 g gaben 15,6 ccm Stickgas bei 20° und 729 mm Druck:

	Ber. für $C_{20}H_{26}ON_2$	Gef.
N	9,03	9,07

5. Reduktion von Hämatoporphyrin mit Zinn und Salzsäure.

Diese Reduktion haben wir möglichst genau nach den Angaben von Piloty¹⁾ ausgeführt und aufgearbeitet, um zu prüfen, ob das Gemisch der Pyrrole nach der Behandlung mit Zinn mit dem nach Nencki bereiteten übereinstimmt. Angewandt wurden 50 g reines Hämatoporphyrin. Bei der elektrolytischen Abscheidung des Zinns arbeiteten wir mit einem Strom von 7—8 Volt Spannung; die Anode war ein starker Kohlenstab, die Kathode ein Weißblechzylinder. Der Verlust an Pyrrolbasen ist bei dem vorgeschriebenen Abdampfen der saueren Lösung im Vakuum beträchtlich.

Unrichtig ist die Meinung von E. Quitmann²⁾, diese Reduktionsmethode habe erst „die wirkliche Darstellung des Hämapyrrols“ zum Zweck seiner genaueren Untersuchung ermöglicht. Für die Gewinnung der Pyrrole ist das einfache Verfahren von Nencki und Zaleski viel ergiebiger. Nencki und Zaleski erhalten bei der Destillation des Hämapyrrols aus essigsaurer Lösung 32 Proz. der für 4 Mol. $C_8H_{13}N$ berechneten Menge = 24 Proz. vom Gewicht des Hämins, bei der Destillation aus alkalischer Flüssigkeit 20—25 Proz. der Theorie = 15—19 Proz. vom Hämin. Piloty erzielt an Hämapyrrol 10—12 Proz. vom Gewicht des Hämatoporphyrins. Unsere Ausbeute bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure an Pyrrolen, die aus alkalischer

¹⁾ Diese Annalen 366, 250 (1909) und 377, 328 (1910).

²⁾ Über die Spaltungsprodukte des Hämatoporphyrins. Inaug.-Diss. München 1910, Seite 8.

Lösung abdestilliert waren, betrug 23—24 Proz. vom Hämin.

Die Basen sind aus sodaalkalischer Flüssigkeit mit Wasserdampf abdestilliert, aus dem Destillat ausgesalzen und ausgeäthert worden. Auch bei der Zinnreduktion entstehen hydrierte Pyrrole. Wir beseitigten sie durch Ausziehen der ätherischen Lösung mit Mononatriumphosphat; unter den hydrierten Basen findet sich Phyllopyrrolin, denn die aus dem Phosphat frei gemachten Basen gaben mit ätherischer Pikrinsäure das Pyrrolinsalz vom Schmelzp. 138°.

Aus den Pyrrolen, deren ätherische Lösung 150 ccm betrug, haben wir die Pikrate durch Zusatz von 15 g Pikrinsäure in 300 ccm Äther in folgenden Fraktionen abgeschieden:

Erste Fraktion:

3,7 g rhombische Täfelchen vom Schmelzp. 105 bis 108°, schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol vierkantige Prismen vom scharfen Schmelzpunkt 118—119° (2,7 g).

Zweite Fraktion:

3,0 g feine Prismen und rhombische Blättchen vom Schmelzp. 102°. Wir krystallisierten zweimal aus Alkohol um und erhielten 2,4 g lange Prismen vom Schmelzpunkt 108°.

Dritte Fraktion:

Aus der Mutterlauge der schwer löslichen Pikrate schieden sich nach starkem Einengen noch 4,4 g Pikrat in feinen Prismen vom Schmelzp. 93—94° ab. Dieses Salz änderte seinen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus Alkohol nicht. Es bildete dann kurze Prismen und es gab mit Natronlauge das sofort krystallinisch erstarrende Phyllopyrrol.

Das Reduktionsprodukt nach dem neueren Verfahren setzt sich also aus den gleichen Komponenten zusammen wie das Hämopyrrol nach Nencki und Zaleski.

II. Kapitel. Die Pyrrole aus Chlorophyll.

1. Reduktion eines Gemisches von Chlorophyllderivaten mit Zinn und Salzsäure.

Für einen Vorversuch haben wir 1250 g Spaltungsprodukte verwendet, die vor einigen Jahren bei der Hydrolyse von (etwa 1800 g) Phäophytin mit methylalkoholischer Kalilauge in der Hitze zur Gewinnung von Phytol als Nebenprodukt erhalten worden waren. Es war kein gutes Material, Extraktion und Verseifung waren noch zu wenig schonend vorgenommen worden. Ein großer Teil der Phytochlorine und Phytorhodine war in hochmolekulare Produkte verwandelt, in amorphe ätherlösliche „Flocken“. Für dieses Ausgangsprodukt war die wohlfeile Reduktion mit Zinn und Salzsäure vorzuziehen.

Die Reduktion haben wir mit Chargen von 50 g Substanz ausgeführt, die wir in 1 Liter Eisessig und 1½ Liter konz. Salzsäure lösten und unter Erhitzen auf dem Dampfbad mit 350 g Zinngranalien in kleinen Portionen versetzten. Die Farbe der Lösung schlug bald von tiefem Grün in Braun und Dunkelrotbraun um und hellte sich bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen zu schwachem Braun auf; oft blieb etwas dunkles Harz ungelöst. Die Flüssigkeit ist dann mit 1,3 kg Magnesia alkalisch gemacht und daraus mit Wasserdampf unter Durchleiten von Wasserstoff die Base abdestilliert worden. Im Kühlrohr bemerkten wir oft schöne Krystallisationen von Phyllopyrrol.

Von 25 solchen Chargen haben wir die Ätherextrakte vereinigt und daraus mit konz. Mononatriumphosphat die hydrierten Pyrrolbasen gewegewaschen.

Das Ergebnis war eigentümlich einfach: wir erhielten reines iso-Hämopyrrol als Pikrat und aus der Mutterlauge Phyllopyrrol und zwar die reinsten Krystallisationen, die wir im Laufe dieser Untersuchung gewonnen haben. Dagegen ist alles Hämopyrrol bei dem

zu langsam aufgearbeiteten Versuch durch Verharzung verloren gegangen. Gerade das Fehlen dieser Komponente hat die Isolierung der beiden anderen erleichtert.

Die ätherische Lösung gab mit Pikrinsäure 31,5 g reines Pikrat der iso-Base vom Schmelzp. 117—119°; die Mutterlauge schied etwa 50 g Harz ab; aus der davon abgegossenen Ätherlösung ist die Base frei gemacht und wieder mit Dampf destilliert worden; dabei sind 82 g Harz zurückgeblieben und 4—5 g reines Phyllopyrrol vom Schmelzp. 66—67° übergegangen. Übrigens gab das Harz bei erneuter Behandlung mit Reduktionsmitteln noch eine weitere Menge von Pyrrolen.

2. Reduktion hochmolekularer Chlorophyllderivate.

Um festzustellen, ob die hochmolekularen Chlorophyllderivate, die bei zu energischer Ausführung der Hydrolyse oft entstehen und die bei dem oben beschriebenen Versuche mit verwendet worden sind, überhaupt durch Reduktion flüchtige Pyrrole liefern, haben wir 60 g ausschließlich schwach basischer Anteile von Phäophytinspaltungsprodukten mit Zinn und Salzsäure reduziert. In der Tat ließ sich mit Wasserdampf flüchtige Base abdestillieren, aber die Ausbeute war sehr gering. Der ätherische Auszug lieferte 3,5 g Pikratfällung vom Schmelzp. 106°, Prismen und Täfelchen, wahrscheinlich ein Gemisch der zwei Hämopyrrolpikrate. Aus der eingedampften Mutterlauge krystallisierte das bei 91—92° schmelzende Pikrat des Phyllopyrrols (0,7 g, noch ein weiterer Anteil konnte gemischt mit Pikrinsäure abgeschieden werden), woraus durch Lauge die krystallisierende Base mit dem Schmelzp. 55—59° in Freiheit gesetzt wurde.

Auch mit Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium lieferten die amorphen, schwach basischen Chlorophyllderivate nur wenig von flüchtigen Pyrrolen.

3. Reduktion von Phytochlorin und Phytorhodin mit Zinn oder mit Jodwasserstoffsäure.

Das Gemisch von Phytochlorin und Phytorhodin, wie es bei vorsichtiger Hydrolyse von guten Phäophytinpräparaten aus schnell bereiteten Blätterextrakten entsteht, ist der Reduktion in Eisessig-Salzsäure-Lösung mit Zinngranalien bei 100° unterworfen worden. Die ätherische Lösung der flüchtigen Basen gab nach der Reinigung mit Phosphorsäure bei zwei Versuchen mit je 50 g Substanz sofort eine Fällung mit Pikrinsäure (Versuch I 4,7 g, Versuch II 5,5 g) vom Schmelzp. etwa 110°, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol auf 116° stieg. Aus dem Filtrat konnten wir nach starkem Einengen mit pulverförmiger Pikrinsäure auch das Salz vom Schmelzp. 92 bis 93° der krystallisierenden Base (Versuch I 4,1 g, Versuch II 2,5 g) ausscheiden.

Nach derselben Methode lieferten einmal 10 g ganz reines Phytochlorin eine bei 117° und eine zweite bei 108° schmelzende Pikratfraktion (zusammen 2,95 g); Phyllopyrrol blieb in der Mutterlauge.

Ähnlich war die Ausbeute bei der reduzierenden Spaltung nach dem Verfahren von Nencki und Zaleski. Die Arbeitsweise war dieselbe wie beim Hämin. 50 g Chlorin-Rhodin-Gemisch sind in 1 Liter Eisessig und 1 kg Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 gelöst, eine Stunde auf 100° erhitzt und dann bis zur Aufhellung zu Braun mit Jodphosphonium versetzt worden. Die Ätherlösung der wasserdampfflüchtigen Basen lieferte

1. 7,7 g Pikrat vom Schmelzp. 116°,
2. 1,7 g " " " 113°,
3. 6,8 g " " " 94°.

Die zwei ersten Abscheidungen waren Gemische der beiden Hämopyrrolpikrate, die letzte Krystallisation bestand aus ziemlich reinem Phyllopyrrol. Diese aus zwei gleichartigen Pikratdarstellungen in Freiheit gesetzte Base destillierte unter 10 mm Druck bei 89° und schmolz nach dem Abpressen auf Ton bei 55—57°.

Einen ebensolchen Reduktionsversuch haben wir mit 25 g reinem Phytochlorin e ausgeführt.¹⁾ Die erste Abscheidung von Pikrat (3,8 g) erreichte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 118—119°, die zweite (1,5 g) den Schmelzp. 108°. Das Phyllopyrrol ist diesmal nicht isoliert worden.

Bei diesen Versuchen mit Phytochlorin erreichte die Ausbeute an den zwei Hämopyrrolen zusammen 10 Proz, und die Ausbeute an Phyllopyrrol $5\frac{1}{2}$ Proz. vom Gewicht des Phytochlorins. Von den Basen zusammen wurden bisher nur rund $\frac{3}{4}$ der Theorie für 1 Mol. Base aus 1 Mol. Phytochlorin isoliert.

Mit anderen Chlorophyllderivaten haben wir bei vorläufigen Bestimmungen folgende Ausbeuten an Hämopyrrolen erzielt, die wir nach Nencki und Zaleski einfach in Form der Quecksilberchloridverbindung bestimmt, nämlich im Goochtiegel gewogen haben.

1 g Äthylchlorophyllid (a mit b) lieferte 0,923 g Hg-Verbindung, das ist 0,15 g Hämopyrrole.

1 g Phylloporphyrin lieferte 2,04 g Hg-Verbindung, das ist 0,33 g Hämopyrrole.

2,5 g Phylloporphyrin lieferten 5,12 g Hg-Verbindung, das ist 0,82 g Hämopyrrole.

Also hat 1 Mol Phylloporphyrin fast 1,4 Mole der durch Quecksilberchlorid fällbaren Hämopyrrole geliefert.

4. Trennung von Häm- und iso-Hämopyrrol.

Für die Trennung der Pyrrole aus den Chlorophyllderivaten fehlte es an einer guten Methode, zu der wir erst bei unseren späteren Versuchen mit Häm in gekommen sind. iso-Hämopyrrol, dessen Pikrat sich zu allererst ausscheidet und Phyllopyrrol, das infolge der

¹⁾ Die Ausbeute war hier dadurch beeinträchtigt, daß die Reduktion zu kurz gewährt hat. Wir haben nämlich die Bedingungen bei einigen Versuchen variiert, bald milder, bald energischer reduziert, um zu erfahren, ob dadurch die Zusammensetzung des Basengemisches beeinflußt wird. Dies ist nicht der Fall.

Leichtlöslichkeit seines Pikrates in den letzten Mutterlaugen zurückbleibt, sind allerdings leicht rein zu isolieren gewesen. Aber nicht das Hämopyrrol, dessen mittellösliches Pikrat man namentlich bei der Krystallisation kleiner Mengen nie homogen erhält.

Um nachzuweisen, daß auch diese Komponente in dem Gemisch enthalten ist, haben wir von den aus verdünnter ätherischer Lösung auskrystallisierten und folglich von Phyllopyrrol freien Pikraten der Reduktionsversuche mit Phytochlorin 14 g der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Das Verfahren war sehr kompliziert und es hat kein Interesse mehr, da die fraktionierte Salzbildung mit Pikrinsäure mehr leistet; aber es hat zum Ziele geführt.

Bei der Krystallisation aus Alkohol ist das Salz zunächst in fünf Fraktionen zerlegt worden. Die zwei ersten schmolzen bei 116—117°, die dritte bei 112°, die vierte und fünfte bei 108°. Die dritte bis fünfte Fraktion sind eine Reihe von Malen umkrystallisiert worden unter Verwerfung der schon in der Wärme auskrystallisierenden ersten Anteile, von denen wir im Heißwassertrichter abfiltrierten. Wir erhielten endlich 4,3 g Pikrat vom richtigen Schmelzp. 108—109°, der sich bei weiteren Krystallisationen nicht änderte. Das Salz bildete lange Prismen und rhombische Täfelchen mit abgestumpften Ecken.

5. iso-Hämopyrrol aus Chlorophyll.

Für den Vergleich mit dem Reduktionsprodukt des Hämins wurde die Base einmal aus der im ersten Abschnitt dieses Kapitels angeführten Darstellung von 31,5 g homogenem Pikrat gewonnen und ein zweites Mal aus den Produkten mehrerer Reduktionsversuche mit Hilfe der beschriebenen fraktionierten Krystallisation der Pikrate isoliert.

Den Siedepunkt des iso-Hämopyrrols fanden wir um ein Geringes niedriger, nämlich bei 85—86° unter 11 mm, bei 197° unter 725 mm Druck (nach Schleiermacher),

den Schmelzpunkt bei 14—15°, $d_4^{20} = 0,916$. In den übrigen Eigenschaften bestand völlige Übereinstimmung mit dem Präparat aus Hämin.

- I. 0,2568 g gaben 0,7324 CO₂ und 0,2440 H₂O.
 II. 0,2266 g „ 0,6459 CO₂ „ 0,2134 H₂O.
 III. 0,2822 g „ 29,4 ccm Stickgas bei 18° u. 720 mm Druck.
 IV. 0,2136 g „ 22,4 ccm „ „ 19° „ 718 mm „ .

	Ber. für	Gef.			
	C ₈ H ₁₃ N	I	II	III	IV
C	77,99	77,78	77,74	—	—
H	10,64	10,63	10,54	—	—
N	11,38	—	—	11,34	11,32

Pikrat. Vierseitige Prismen vom Schmelzp. 119°, der bei fraktionierter Krystallisation von den ersten bis zu den letzten Anteilen beobachtet worden ist.

- I. 0,1978 g gaben 0,3452 CO₂ und 0,0812 H₂O.
 II. 0,1482 g „ 22,0 ccm Stickgas bei 19° u. 727 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₈ H ₁₃ N · C ₆ H ₅ O ₇ N ₃	I	II
C	47,70	47,59	—
H	4,58	4,59	—
N	15,91	—	16,23

Oxim des Methyläthylmaleinimids. Salpetrige Säure oxydierte die Base zu dem höher schmelzenden Oxim, das aus Wasser in schwach gelben Prismen vom Schmelzpunkt 216° krystallisierte.

- I. 0,2484 g gaben 0,4970 CO₂ und 0,1462 H₂O.
 II. 0,1942 g „ 32,4 ccm Stickgas bei 18° u. 719 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C ₇ H ₁₀ O ₂ N ₂	I	II
C	54,51	54,57	—
H	6,54	6,58	—
N	18,18	—	18,13

6. Phyllopyrrol aus Chlorophyll.

Die Base krystallisierte in weißen, unscharf vierseitigen Tafeln mit glimmerartigem Glanze. Nach der Wasserdampfdestillation abfiltriert und abgepreßt, schmolzen sie bei 66—67°. Diesem Schmelzpunkt und dem Aussehen

nach war das Präparat aus den Spaltungsprodukten des Chlorophylls etwas reiner als das aus Hämin; es gab nur eine äußerst schwache Rötung des Fichtenspanes. Der Siedepunkt wurde unter 10 mm Druck bei 88—90° gefunden.

Für die Analysen haben verschiedene Darstellungen gedient.

- I. 0,2114 g gaben 0,6088 CO₂ und 0,2080 H₂O.
 II. 0,1240 g „ 0,3595 CO₂ „ 0,1192 H₂O.
 III. 0,0892 g „ 8,45 ccm Stickgas bei 18° und 723 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	C ₉ H ₁₆ N	I	II	III
C	78,75	78,54	78,71	—
H	10,98	11,01	10,76	—
N	10,24	—	—	10,35

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Veratrol (Konstante 68,3).

- I. 0,1344 g gaben in 18,57 g Veratrol 0,38° Gefrierpunkts-
erniedrigung.
 II. 0,1836 g gaben in 18,57 g Veratrol 0,51° Gefrierpunkts-
erniedrigung.

	Ber.	Gef.	
		I	II
Molgew.	137,1	130,2	132,5

(Geschlossen den 19. November 1911.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Zur Chemie der Amylreihe;

von *Arthur Michael* und *Fritz Zeidler*.

(Eingelaufen am 19. September 1911.)

Sicherlich gehört die Amylreihe zu den am besten durchforschten Kapiteln der organischen Chemie. Wenn wir nun trotzdem das Studium einiger Reaktionen in der Amylreihe wieder aufgenommen haben, so lag das daran, daß die auf die rein mechanische Auffassung der Valenzen gegründete Strukturtheorie keine ausreichende Möglichkeit gewährte, viele von diesen Reaktionen, insbesondere anscheinend anormal verlaufende, zu erklären. Es erschien uns daher von Interesse zu untersuchen, wie weit die Anwendung der auf das Entropiegesetz gegründeten Theorie¹⁾ Klarheit über solche verwickelte Probleme zu schaffen vermochte.

Besonders ungenaue Ansichten herrschten auf einem der wichtigsten Gebiete der organischen Chemie, dem der Substitution. Lange Zeit war man der Ansicht, daß bei diesem Vorgang immer ein einfacher Ersatz eines Atoms oder Radikals durch ein anderes stattfindet, und erst die Untersuchung über die Konstitution des Natriumacetessigesters und verwandter Körper²⁾ und ihr Verhalten gegen Reagenzien zeigte, daß, namentlich bei ungesättigten Derivaten, scheinbar direkte Substitutionen sich häufig durch eine Addition und Abspaltung vollziehen. Die Bildung eines Alkylbromids aus einem Alkohol nimmt man z. B. in der Weise an, daß stets das Brom mit dem Hydroxyl einfach den Platz wechselt, obwohl schon seit langem Tatsachen vorliegen, die eine Verallgemeinerung dieser Interpretation unzulässig machen.

¹⁾ Vgl. Michael, Journ. amer. chem. Soc. **32**, 990 (1910).

²⁾ Michael, Journ. prakt. Chem. [2] **37**, 473 (1887). Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 624 (1910).

So zeigte Freund¹⁾, daß bei der Behandlung von Isobutylalkohol mit konzentriertem Chlorwasserstoff neben dem primären Isobutylchlorid sich auch tertiäres Chlorid bildet. Er deutete diese Erscheinung dahin, daß unter dem Einflusse der konzentrierten Halogenwasserstoffsäure ein Teil des Isobutylalkohols in Wasser und Isobutylene zerfällt, welches dann mit dem Halogenwasserstoff sich direkt zu tertiärem Produkt vereinigt. Einige Zeit später stieß Wischnegradsky²⁾ auf ein eigentümliches Verhalten des sekundären Methylisopropylcarbinols. Bei der Behandlung des Alkohols mit Halogenwasserstoffsäuren — in der Absicht die entsprechenden Halogenverbindungen herzustellen — beobachtete er das Entstehen des tertiären Produktes, und zwar glaubte er, daß sich hierbei ausschließlich nur dieses gebildet hätte. Als er ferner den sekundären Alkohol längere Zeit mit verdünnter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzte, bemerkte er die Abscheidung von Trimethyläthylen. Er erklärte nun die Bildung der tertiären Halogenide aus dem sekundären Alkohol damit, daß unter dem Einfluß der Säuren dem Alkohol die Elemente des Wassers entzogen werden und die Halogenwasserstoffsäure sich dann mit dem gebildeten Amylen vereinige.

Man neigt nun allgemein der Ansicht zu, daß diese dehydrierende Wirkung der Säuren auf den Alkohol durch das Bestreben starker Säuren sich mit Wasser zu vereinigen, verursacht wäre. Zu einer anderen Anschauung gelangten wir durch unsere folgenden Versuche. Schon Butlerow³⁾ hatte in seinen klassischen Untersuchungen über den tertiären Butyl- und Amylalkohol darauf hingewiesen, wie leicht diese Alkohole beim Erhitzen mit Schwefelsäure den ungesättigten Kohlenwasserstoff entstehen lassen. Wir untersuchten nun diese Eigenschaft des tertiären Amylalkohols näher. Zu diesem

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **12**, 25 (1875).

²⁾ Diese Annalen **190**, 342, (1878.)

³⁾ Diese Annalen **144**, 22 (1867); **189**, 75 (1877).

Zwecke wurde er in Säuren verschiedener Konzentration gelöst und mit diesen im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Als 1 Volumen des Alkohols in 1 Volumen einer Bromwasserstoffsäure von der Normalität 4,5 gelöst und das zugeschmolzene Rohr in siedendes Wasser gestellt wurde, trat eine fast sofortige Abscheidung einer oberen Schicht ein, die sich als reines Trimethyläthylen erwies. Die Methode ist so einfach und elegant, daß sie zu einer bequemen Darstellung des Trimethyläthylens verwendet werden kann. Diese Amylenbildung trat aber auch — wenn auch nicht so schnell — mit wesentlich verdünnteren Säuren ein, so z. B. selbst beim Erhitzen mit einer $\frac{n}{50}$ -HCl-Lösung, ferner mit einer wäßrigen Lösung einer so schwachen Säure wie Dichloressigsäure (4,5 n). Als der tertiäre Alkohol mit Wasser allein auf 100° erhitzt wurde, bildete sich kein Amylen, doch genügten nur einige Tropfen Säure, um dessen Bildung in die Wege zu leiten.

Da so verdünnte Säuren keinen dehydrierenden Charakter haben, so glauben wir schließen zu können, daß die Wirkung der Säuren bei der Wasserabspaltung eine katalytische ist.¹⁾

Durch Verfolgen der einzelnen Phasen dieser interessanten Reaktion fanden wir, daß beim Erhitzen des tertiären Amylalkohols mit 4,5 n-HBr-Säure bei etwa 40° sich eine Schicht aus der vorher gleichförmigen Lösung abzuscheiden beginnt. Dieses sich wie eine intermediäre Zwischenstufe (Kekulé's Polymolekül) verhaltende Reaktionsprodukt enthält aber noch kein Amylen, besteht aus dem Alkohol nebst Wasser und Säure und beginnt für sich allein erhitzt erst bei etwa 60° Amylen zu bilden.

Die Bildung des Amylens aus dem tertiären Alkohol erfolgt nun um so schneller, je konzentrierter die Säuren sind, weshalb bei Anwendung ganz konzentrierter Halogen-

¹⁾ Vgl. Michael u. Wolgast, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3174 (1909).

wasserstoffsäuren, deren Einwirkung zur schnellen Entstehung des Halogenids führt, das intermediäre Amylen sich wohl sofort an die Säure addieren muß.

Daß durch katalytische Beeinflussung solche Säuren auch bei einem primären Carbinol wasserabspaltend wirken können, geht aus den Versuchen von Michael und Leupold¹⁾ über den Isobutylalkohol hervor. Sie zeigten, daß sowohl bei der Sättigung des Alkohols mit Bromwasserstoff bei -15° und darauffolgendem Erhitzen als auch bei der Destillation mit einer wäßrigen Bromwasserstoffsäure (V.G. 1,49) sich etwa die gleiche Menge (11 Proz.) tertiären Butylbromids bildet. Auch Konowalow²⁾ konnte nachweisen, daß die Zersetzung von tertiären Amylester, ferner Zelinsky und Zelikow³⁾, daß die einiger Ester des Menthols nicht von selbst vor sich gehen, sondern durch eine eigentümliche Wirkung von Säuren hervorgerufen werden.

Die durch katalytische Wirkung der Säuren ausgelöste Leichtigkeit gewisser Alkohole Wasser abzuspalten, steht nun augenscheinlich in einem Zusammenhang mit der Bildung jener abnormen Substitutionsprodukte und ist in dem molekularen Bau bedingt.

Das Entropiegesetz lehrt, daß „jedes System zu derjenigen Anordnung strebt, bei welcher das Maximum der Entropie erreicht wird.“⁴⁾ Können aus einem chemischen Individuum infolge einer Reaktion Isomere entstehen, so ist jenes Streben nach der Bildung desjenigen Isomeren gerichtet, daß die größte Bildungswärme hat, bei dem nach dem „thermochemischen Strukturgesetz“⁵⁾ die positiven Radikale unter dem stärksten unmittelbaren und mittelbaren Einflusse des negativen Kerns stehen. Das

¹⁾ Diese Annalen 379, 293 (1910).

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 63 (1887); 2, 6 (1888).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1374 (1904).

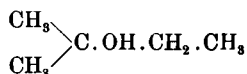
⁴⁾ Ostwald, Lehrb. allgem. Chem. (1. Aufl.) 2, 387 (1885).

⁵⁾ Michael, Journ. prakt. Chem. [2] 68, 499 (1903); 79, 418 (1909); Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2140 (1906).

retardierende Moment dieser Energieverschiebung ist die chemische Hinderung, die Überwindung von Affinitäten zwischen gebundenen Atomen. Es ist augenscheinlich, daß je geringer die chemische Hinderung bei der Bildung des einen Isomeren im Vergleich zu der des anderen ist, um so weitgehender auch das Streben zum Entropie-maximum die Reaktion in dieser Richtung wird verlaufen lassen.¹⁾ In dem Kampf der Energien wird, wenn der Unterschied in der Entropievermehrung sehr bedeutend ist, fast ausschließlich das eine Isomere gebildet werden, das andere vielleicht nur in Spuren, die mit unseren gewöhnlichen Methoden nicht mehr nachweisbar sind.²⁾

Können zwei Isomere bei einer Reaktion denselben ungesättigten Körper bilden, so wird nach dem „Additions-Abspaltungsgesetz“³⁾ dasjenige Isomere leichter in diesen zerfallen, welches umgekehrt aus dem entstandenen Körper sich leichter wieder zurückbilden kann. Z. B. Propylen wird bei der Jodwasserstoffabspaltung sowohl aus normalem wie aus sekundärem Propyljodid erhalten, aus letzterem Produkt aber bekanntlich viel leichter als aus ersterem, dementsprechend entstehen bei der Addition von Jodwasserstoff an Propylen wenig normales und sehr viel sekundäres Propyljodid.⁴⁾ Diese theoretischen Erörterungen führen in der Amylreihe zu folgenden Schlüssen.

Ausgehend vom tertiären Amylalkohol



könnte die Wasserabspaltung nach zwei Richtungen ver-

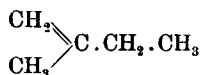
¹⁾ Auch spielen zuweilen hierbei noch physikalisch-chemische Faktoren mit, die das Erreichen des Maximums der Entropie beeinflussen.

²⁾ „Verteilungsprinzip“ von Michael, Journ. prakt. Chem. [2] 60, 341—354 (1899); Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2138—2156, 2569, 2786—2795 (1906); 40, 140 (1907).

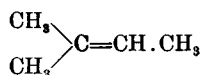
³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4215 (1901).

⁴⁾ Michael u. Leighton, Journ. prakt. Chem. [2] 60, 447 (1899).

laufen, die zu der Bildung von dem unsymmetrischen Methyläthyläthylen

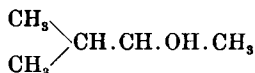


und dem symmetrischen Trimethyläthylen

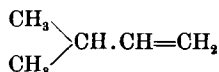


führen müßten. Letzterer Kohlenwasserstoff muß mit seiner symmetrischen Lage der positiven Methylgruppen dem negativen Kern ($\text{C}=\text{CH}$) gegenüber auch die größere Bildungswärme haben, sein Entstehen ist also nach dem Entropiegesetz das Streben der Reaktion. Die chemische Hinderung ist hier erstens die Trennung des Hydroxyls vom Kohlenstoff — ein Energieaufwand, der beiden Reaktionsrichtungen gemeinsam ist — und zweitens die Abspaltung des Wasserstoffs von einer Methylgruppe in dem einen, von einer Methylengruppe im anderen Falle. Da dieser Unterschied ein erheblicher ist — denn die chemische Hinderung erfährt im Methan durch sukzessive Einführung von CH_3 an die Stelle von H eine bedeutende Verminderung¹⁾ — so wird die Reaktion fast völlig, in dem Streben nach dem Körper mit der größten Bildungswärme, zu der Bildung von Trimethyläthylen führen müssen.

Das sekundäre Isopropylmethylcarbinol



könnte bei der Wasserabspaltung theoretisch zur Bildung von Isopropyläthylen



¹⁾ Diese Beeinflussung ergibt sich aus der Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System, der durch den Wasserstoff mehr positiv und damit dem benachbarten Silicium und Bor ähnlicher wird, wodurch seine Affinität zum Wasserstoff erniedrigt wird (vgl. Journ. prakt. Chem. [2] 60, 291 u. 303 [1899]).

und von Trimethyläthylen führen. Der Unterschied in der chemischen Hinderung, die Überwindung der Affinität von Kohlenstoff einmal zu einem Methyl-, ein zweites Mal zu einem Methinwasserstoff ist sehr bedeutend, wodurch die fast ausschließliche Bildung von Trimethyläthylen, dem Kohlenwasserstoff, der nach dem „thermochemischen Strukturgesetz“ die größte Bildungswärme hat, bedingt wird. Im Vergleich zu dem tertiären muß nach dem „Additions-Abspaltungsgesetz“ bei dem sekundären Alkohol die Trimethyläthylenbildung schwieriger erfolgen, denn Trimethyläthylen lagert leicht Wasser an, wobei es tertiären Alkohol bildet.

Schwieriger noch als bei dem sekundären Carbinol muß die Wasserabspaltung beim inaktiven, primären Alkohol erfolgen. Isopropyläthylen, dessen Entstehen der Theorie nach aus beiden Alkoholen möglich ist, muß in Analogie mit anderen Alkylenen, die die Gruppe $R.CH=CH_2$ haben, bei der Wasseranlagerung fast ausschließlich zu sekundärem Produkt führen, daher muß nach dem „Additions-Abspaltungsgesetz“ auch die Rückverwandlung des primären Alkohols in Isopropyläthylen schwerer stattfinden, also selbst, wenn der sekundäre Alkohol bei der Wasserabspaltung Isopropyläthylen geben würde. Da aber in Wirklichkeit bei dem Reaktionsverlauf im sekundären Alkohol, wie oben gezeigt wurde, ein anderer und leichter Weg bevorzugt wird, so wird die große Verschiedenheit in der Leichtigkeit in der Amylenbildung aus beiden Alkoholen noch mehr ersichtlich.

Analog dem primären, inaktiven war nun ferner das Verhalten des primären, aktiven Isoamylalkohols zu erwarten. Wenngleich auch schon bei letzterem, infolge seiner Verwandtschaft zum Isobutylalkohol, von dem er sich nur durch Ersatz eines Methyls durch ein Äthyl unterscheidet, und der benachbarten Stellung des Hydroxyls zu einem Methinwasserstoff die Amylenbildung nicht so schwierig erfolgen sollte wie bei dem inaktiven

Alkohole, bei dem das Carbinol an eine Methylengruppe gebunden ist.¹⁾

In vollem Einklange mit diesen theoretischen Folgerungen stehen die Resultate unserer Versuche. Die große Leichtigkeit der Trimethyläthylenbildung aus dem tertiären Amylalkohol ist schon oben besprochen worden.

Bei der Wiederholung des Versuches von Wischnegradsky²⁾, der Isopropylmethylcarbinol mit verdünnter Jodwasserstoffsäure [2 Vol. H_2O + 1 Vol. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure] 14 Tage lang erhitzte, hatte sich nach einer Stunde noch kein Amylen gebildet, aber schon nach 24 stündigem Erhitzen konnte das Entstehen von Trimethyläthylen nachgewiesen werden. Als der Alkohol in 7 Teilen eines 4,5 n-Bromwasserstoffs gelöst und im zugeschmolzenen Rohr in kochendem Wasser erhitzt wurde, dauerte es etwa 15 Minuten, bis die ersten Anzeichen einer Amylenbildung sich bemerkbar machten, die bis zur Vollendung 1 Stunde erforderte. In verdünnteren Säuren tritt diese Reaktion noch langsamer ein. Mit 3 n-Bromwasserstoff erhitzt, begann erst nach einer Stunde die Amylenbildung einzusetzen.

Die Versuche schließlich mit den beiden primären Isoamylalkoholen zeigten, daß diese selbst nach längerem Erhitzen mit den verwendeten Säuren keine Spur einer Amylenbildung aufwiesen.

Auf diese verschieden große Leichtigkeit der Alkohole Amylen zu bilden, gründeten wir eine Methode zum Nachweis des primären, sekundären und tertiären Isoamylalkohols nebeneinander, die sich ferner zum deut-

¹⁾ Hieraus erklärt sich auch bei der Amylendarstellung aus dem Jodid des Fuselöls die leichtere Jodwasserstoffabspaltung aus dem aktiven Isoamyljodid, weshalb letzteres unter der Einwirkung von alkoholischem Kali nur Amylen, das inaktive Isoamyljodid aber nur zu einem Teil den entsprechenden Kohlenwasserstoff, zum anderen Teil den inaktiven Isoamyläthyläther bildet (vgl. Flawitzky, diese Annalen 179, 364 [1875]; Wischnegradsky, ebenda 190, 360 [1878]).

²⁾ Diese Annalen 190, 344 (1878).

lichen Nachweis selbst von Spuren von sekundärem in primärem Isoamylalkohol eignet. Mit Sicherheit konnte auf diese Weise bewiesen werden, daß der käufliche, aus Fuselöl bereitete Isoamylalkohol keinen sekundären Isoamylalkohol enthält.

Die verschieden große Fähigkeit der besprochenen Isoamylalkohole, durch Katalyse unter Wasserabspaltung Amylene zu bilden, läßt die Folgerung ziehen, daß bei der Einwirkung konzentrierter Halogensäuren nur bei dem tertiären Amylalkohol die Bildung des Halogenids gänzlich durch Anlagerung des Halogenwasserstoffs an den intermediär auftretenden Kohlenwasserstoff entsteht, bei dem sekundären Isopropylmethylcarbinol dagegen diese Reaktion nur teilweise in dieser Richtung verläuft, bei dem so schwierig Amylen bildenden inaktiven, primären Alkohol schließlich die Halogenidbildung durch einfache Substitution stattfindet. Daß bei dem aktiven Alkohol das tertiäre Isomere in meßbarem Betrage auftreten würde, konnte schon aus seiner Verwandtschaft zum Isobutylalkohol geschlossen werden.

Unsere Versuche zeigten, daß aus tertiärem Amylalkohol, der mit konzentrierter Jod- oder Bromwasserstofflösung sehr leicht schon in der Kälte reagiert¹⁾, sich nahezu 100 Proz. tertiäres Halogenid bilden.

Sättigt man das sekundäre Isopropylmethylcarbinol mit Bromwasserstoff und erhitzt darauf im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade, so erhält man ein zwischen 106 bis 112° siedendes Bromidgemisch, das aus etwa 79 Proz. tertiärem und 21 Proz. sekundärem Bromid besteht. Auch bei der Darstellung des Jodids aus dem sekundären Alkohol wurde ein Produkt erhalten, das nicht, wie Wischnegradsky annahm, reines tertiäres Jodid war, sondern zu etwa einem Viertel aus sekundärem Derivat bestand.

Den für unsere Versuche verwendeten inaktiven, primären Alkohol stellten wir aus dem bei der Amylen-

¹⁾ Vgl. Butlerow, diese Annalen 144, 5 (1867).

darstellung als Nebenprodukt gewonnenen Isoamyläthyläther¹⁾ dar, indem wir diesen mit Bromwasserstoff zersetzten, das dabei entstandene, sich als inaktiv erwiesene Bromid mittelst Silberacetat in den Ester und diesen durch Verseifen in den Alkohol überführten. Dieser inaktive, primäre Isoamylalkohol gab sowohl nach der Methode von Norris²⁾, beim Destillieren mit Bromwasserstoffsäure (V. G. 149), als beim Einleiten von Bromwasserstoff und darauffolgendem Erhitzen reines, einheitliches, primäres Bromid. Anders als der inaktive verhielt sich der aktive Amylalkohol (Kahlbaum). Das aus diesem durch Sättigen mit Jodwasserstoff hergestellte Jodid enthielt 3,50 Proz. und das auf analoge Weise gewonnene Bromid etwa 7,1 Proz. des tertiären Isomeren. Ein aktives Bromid, das frei von tertiärem Produkt war, konnte durch mehrstündiges Ausschütteln des Bromids mit $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung gewonnen werden. Die bei der Darstellung von Halogenid aus aktivem Alkohol stets auftretende Beimischung von tertiärem Produkt, die selbst durch wiederholte Destillation nicht entfernt werden kann, zeigt mit Gewißheit, daß die in der Literatur beschriebenen aktiven Amylhalogenide³⁾ keine einheitlichen, primären Produkte waren.

Bei der Benutzung des aus dem Fuselöl dargestellten Isoamylalkohols (Kahlbaum) kamen wir zu ähnlichen Ergebnissen wie bei dem aktiven Amylalkohol. Der Gehalt an diesem betrug in dem Fuselöl 21,8 Proz. Das sowohl durch Einleiten von Jodwasserstoff als durch Destillation mittelst rotem Phosphor und Jod aus dem Isoamylalkohol hergestellte Jodid⁴⁾ zeigte bei den Analysen keinen Gehalt an tertiärem Produkt an. Der Theorie gemäß sollte

¹⁾ Der Isoamyläthyläther hatte nicht wie Wischnegradskys Präparat (diese *Annalen* **190**, 361 [1878]) ein geringes Drehungsvermögen, sondern erwies sich als optisch inaktiv.

²⁾ *Am. Chem. Journ.* **38**, 641 (1907).

³⁾ Siehe *Literatur Ber. d. d. chem. Ges.* **37**, 652, 1045 (1904).

⁴⁾ Malbot, *Bull. Soc. chim.* 1889, I, 604.

etwa 0,9 Proz. erwartet werden, aber es ist möglich, daß diese geringe Menge des Jodids, das sich sehr leicht mit Wasser zersetzt, schon bei dem schnellen Waschen des Jodids bei seiner Reinigung mit Eiswasser in Lösung geht. In Analogie mit dem aktiven Alkohol war auch bei dem Isoamylalkohol das Auftreten von tertiärem Produkt bei der Bromid darstellung größer. Nach der Methode von Norris¹⁾ wurde ein Bromid erhalten, das etwa 4 Proz. des tertiären Isomeren²⁾ aufwies; etwa gleich groß war der Gehalt an letzterem Produkt bei der Darstellung des Bromids durch Sättigen des Alkohols mit HBr bei 0° und darauffolgendes Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr bei 100°. Die nach beiden Methoden dargestellten Bromide enthielten aber außerdem noch eine Beimischung, die mit verdünntem Silbernitrat reagierte. Auf einen Gehalt an sekundärem Bromid deutet dies hier nicht, da wir die Abwesenheit von sekundärem Isoamylalkohol im Fuselöl beweisen konnten. Nur durch mehrstündiges Ausschütteln des Bromidge-misches mit verdünnter Silbernitratlösung ist es möglich aus dem Isoamylalkohol ein reines primäres Bromid-präparat zu erhalten.

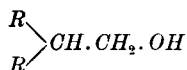
Dieselbe Erscheinung zeigte sich auch beim aktiven Amylalkohol (Kahlbaum), indem das unreine Bromid nach dem Ausschütteln mit Wasser stets eine mehr-prozentige Zersetzung mit Silbernitrat erfuhr. Sie trat aber nicht bei dem durch mehrstündiges Ausschütteln mit Silbernitrat gereinigten, aktiven Amylbromid ein. Die uns unbekannte Verunreinigung scheint den aus Fuselöl gewonnenen Präparaten eigentümlich zu sein.

Die aus dieser Untersuchung über die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Isoamylalkohole und die schon in der Butylreihe gemachten Erfahrungen be-

¹⁾ Am. Chem. Journ. 38, 638 (1907).

²⁾ Der Wert an tertiärem Produkt ist größer als wie dem Prozentgehalt aktiven Amylalkohols entspricht. Die Ursache dafür scheint in einer in dem Fuselöl vorhandenen Verunreinigung zu liegen.

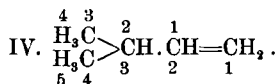
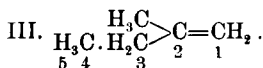
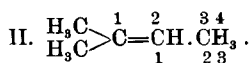
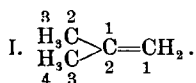
rechten zur Annahme folgender Gesetzmäßigkeiten:
Primäre Alkohole mit der Gruppe: $R.CH_2.CH_2.OH$ geben praktisch nur primäre, solche mit der Gruppe



aber auch eine gewisse Menge tertiärer Produkte. Tertiäre Alkohole führen ausschließlich zu tertiären Halogeniden, während sekundäre Alkohole mit der Gruppe $>CH.CH.OH$ neben dem sekundären überwiegend das tertiäre Derivat bilden.

Die Gesetzmäßigkeit in der Geschwindigkeit, mit welcher Additionen an Alkylene verlaufen, ist schon eingehend untersucht worden.¹⁾ Es war hierbei ermittelt worden, daß diese von dem Betrage und dem Charakter der freien *chemischen* Energie der ungesättigten Kohlenstoffatome abhängt. Die Anwesenheit von Wasserstoff²⁾ im Molekül vermehrt die Affinität der ungesättigten Kohlenstoffatome zu dem negativen Teil des Addenden, vermindert sie aber gleichzeitig zu dessen Wasserstoff.

Folgende Ausführungen zeigen die Anwendbarkeit dieser Prinzipien bei den Amylenen. Der „Skala des Gesamteinflusses“³⁾ gemäß



¹⁾ Michael, Journ. prakt. Chem. (2) **60**, 372 (1899); Michael und Brunel, Am. Chem. Journ. **41**, 118 (1909).

²⁾ Da die Kohlenstoffe einander relativ viel weniger beeinflussen, die Polarität eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs aber hauptsächlich von der Stellung und der Zahl der Wasserstoffe abhängt, so sind auch nur diese bei der Erörterung der Additions-geschwindigkeit in Betracht zu ziehen.

³⁾ Der Gesamteinfluß der Atome in einer aliphatischen Kette nimmt ab in der Reihenfolge 1—2—3—5—6—4—7—(9—10—11)—8 [vgl. Journ. f. prakt. Chem. (2) **60**, 335; Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2139 (1906)].

zeigt Isobuten¹⁾ die größte Additionskraft. In dieser Verbindung (1) besteht der größte Polaritätsunterschied zwischen den ungesättigten Kohlenstoffen, da die 6 Wasserstoffe der beiden Methylgruppen hier in einer solchen Stellung (3) sind, wo sie die Affinität des Δ^β -Kohlenstoffs zum negativen Teil des Addenden in weitem Maße vermehren, die des Δ^α -Kohlenstoffs zum Wasserstoff jedoch nur in geringer Weise (Stellung 4) erniedrigen.

Trimethyläthylen (II) muß langsamer als Isobuten addieren: die eingeführte Methylgruppe ist in einer Stelle, wo die 3 Wasserstoffe das ungesättigte Kohlenstoffatom, das sich mit dem Wasserstoff des Addenden zu vereinigen strebt, stark beeinflussen (Stellung 3), aber nur schwach (Stellung 4) dasjenige C, zu dem der negative Teil des Addenden geht. Die Additionskraft des unsymmetrischen Methyläthyläthylens (III) hingegen muß etwas größer als die des Trimethyläthylens sein, da die Einführung von 3 Wasserstoffatomen im Isobuten in der Stellung 5 zu dem Δ^α -Kohlenstoff die Additionskraft weniger vermindern muß, als wenn sie in der Stellung 3, wie beim Trimethyläthylen, eingeführt sind. Im Isopropyläthylen (IV) muß die relative Positivität des Kohlenstoffs²⁾, der sich mit dem negativen Teil des Addenden vereinigt, stark geschwächt sein, da der positive Einfluß der Wasserstoffe der zwei Methylgruppen, die hier nicht wie in den beiden

¹⁾ Der bedeutende Unterschied in der Additionsleichtigkeit von Isobuten und Trimethyläthylen ist von Michael und Brunel [Am. Chem. Journ. 41, 133 (1909)] gezeigt worden. Ein Vergleich des Trimethyläthylens mit dem unsymmetrischen Methyläthyläthylen in der vorliegenden Untersuchung ermittelte, wie nahe die Lösungswerte dieser beiden Amylene aneinander liegen. Dem Isobuten kommt deshalb unter den Alkylenen die größte Additionskraft Mineralsäuren gegenüber zu.

²⁾ Der Kohlenstoff, der im periodischen System zwischen den positiven und negativen Elementen steht, hat deshalb eine große chemische Plastizität (van't Hoff, Ansichten I, 280; II, 242. Michael, Journ. prakt. Chem. (2) 60, 325) und wird durch Einfluß von Wasserstoff relativ positiver einem anderen C-Atom gegenüber.

anderen Amylenen direkt an den Δ^{β} -Kohlenstoff gebunden sind, in der wenig günstigen Stellung 4 nur gering ist. Ferner müssen die Wasserstoffe, die zu dem andern ungesättigten Kohlenstoffe in der einflußreicheren Stellung 5 stehen, dessen Negativität nicht unerheblich vermindern. Von diesen Betrachtungen geleitet, versuchten wir eine quantitative Trennungsmethode der Amylene auszuarbeiten.

Schon Le Bel¹⁾ und dann später Wischnegradsky²⁾ bemerkten, wie schwer sich das Isopropyläthylen im Verhältnis zu anderen Amylenen in Säuren löst.³⁾ Letzterer Chemiker gründete darauf seine Methode zur Reindarstellung des Isopropyläthylens aus dem gewöhnlichen Amylengemisch durch Ausschütteln bei 0° mit einer Schwefelsäure von der Konzentration: 2 Vol. H_2SO_4 (V. G. 1,83) + 1 Vol. H_2O . Da wir aber fanden, daß Trimethyläthylen mit dieser Schwefelsäure leicht Polymerisationen erleidet und daß ferner auch Isopropyläthylen selbst mit mäßig konz. Schwefelsäure sich in hochsiedende Polymere verwandelt, erschien uns diese letztere Säure für eine quantitative Trennungsmethode ungeeignet.

Nicht angegriffen in meßbarem Betrage wird Isopropyläthylen dagegen von 5 n-Salzsäure, selbst nicht nach mehrmonatlichem Einwirkenlassen und Schütteln. Im Gegensatz zu diesem Kohlenwasserstoff löste sich Trimethyläthylen bei längerer Behandlung schon in einer 2 n-Salzsäure auf und ergab keine Polymerisation. Mit 5 n-Säure aber trat Lösung schon nach 5 Stunden ein, noch schneller wirkten hierbei Bromwasserstofflösungen derselben Konzentration. Beim Vergleich des unsymmetrischen Methyläthyläthylens mit dem Trimethyläthylen

¹⁾ Bull. Soc. Chim. 28, 460 (1877).

²⁾ Diese Annalen 190, 354 (1878).

³⁾ Die Auflösung des Trimethyläthylens in verdünnten Säuren unter Bildung des tertiären Alkohols ist eine umkehrbare Reaktion, denn die Lösungen scheiden — wie schon oben besprochen — nach kurzem Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr immer wieder das Trimethyläthylen aus, das bei erneutem Schütteln dann wieder in Lösung geht.

zeigte sich der Theorie entsprechend die größere Leichtigkeit der Löslichkeit des ersteren Kohlenwasserstoffs. Die Löslichkeitswerte beider Amylene liegen jedoch nicht genügend weit auseinander, um darauf eine Methode einer quantitativen Trennung zu gründen. Eine solche läßt sich aber erfolgreich durchführen bei Mischungen dieser leicht löslichen Amylene mit dem beständigen Isopropyläthylen, z. B. durch Ausschütteln solcher Gemische mit einem 4,5 n-Bromwasserstoff. Diese Methode brachte uns guten Nutzen bei der Untersuchung von bei einigen Reaktionen erhaltenen Amylengemischen. Die Entstehung von Amylen beim Erhitzen von Phosphorpentoxyd mit Isoamyläthyläther war schon von Flawitzky¹⁾ und (Franz) Zeidler²⁾ beobachtet worden. Letzterer Chemiker glaubte das vorliegende Amylen auf Grund seiner Oxydationsversuche als reines Trimethyläthylen bezeichnen zu dürfen. Bei der Analyse des von uns aus dem Isoamyläthyläther und Phosphorpentoxyd dargestellten Amylens konnten wir jedoch durch Schütteln mit Säure die Anwesenheit von etwa 10 Proz. Isopropyläthylen nachweisen. Dieses Ergebnis fand eine Bestätigung, als aus dem Amylengemisch durch Bromwasserstoffaddition das Bromid hergestellt wurde. Die durch Analyse gefundene Menge des hierbei entstandenen sekundären Bromids entsprach der berechneten Menge aus 10 Proz. Isopropyläthylen. Ferner gab ein aus einem Gemisch von 10 Proz. Isopropyläthylen und 90 Proz. Trimethyläthylen hergestelltes Amylbromid denselben Siedepunkt und den gleichen Prozentgehalt an gebildetem sekundärem Bromid.

Nef³⁾, der sich zum Teil auf das Resultat von (Franz) Zeidler stützt, macht nun die Angabe, daß auch bei der Behandlung von Isoamylalkohol mit Phosphorpentoxyd „nur Trimethyläthylen“ und „keine Spur von Isopropyläthylen“ gebildet wird. Diese uns auf-

¹⁾ Diese Annalen **169**, 206 (1873).

²⁾ Diese Annalen **186**, 253 (1877).

³⁾ Diese Annalen **318**, 29 u. 220 (1901).

fallend erscheinende Mitteilung, für die Nef übrigens keine Versuche vorlegt, veranlaßte uns zur Wiederholung der Reaktion. Bei der Analyse des entstandenen Amylens zeigte sich nun, daß dieses zu etwa 40 Proz. aus Isopropyläthylen bestand.¹⁾

Das Verhältnis, in dem isomere Produkte bei Additionsvorgängen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe auftreten müssen, läßt sich vom Standpunkt des „Verteilungsprinzips“²⁾ verfolgen. Je weiter hiernach der Entropiezuwachs bei zwei sich bildenden Molekülarten auseinander liegt, desto bedeutender muß der Unterschied in den Bildungsverhältnissen der entstehenden Isomeren ausfallen. Im Propylen z. B. ist das mittelständige Methin bedeutend reicher an positiver Energie als das endständige Methylen; es verursacht deshalb bei der Anlagerung von Jodwasserstoff der Zutritt des Halogens an erstere und des Wasserstoffs an letztere Gruppe eine weit vollkommenere chemische Neutralisation als bei umgekehrter Anordnung. Auch der zweite der thermischen Faktoren, die den Verlauf dieser Reaktion bestimmen, wirkt auf die Bildung des Isopropyljodids hin; denn in diesem Körper steht der negative Kern (CHJ) bedeutend mehr unter dem unmittelbaren Einfluß der positiven Kohlenwasserstoffgruppen als im Propyljodid, weshalb nach dem „thermochemischen Strukturgesetz“ Isopropyljodid auch die größere Bildungswärme hat. Im Trimethyläthylen hat von den beiden ungesättigten Kohlenstoffatomen das an die beiden Methylgruppen gebundene die größere (relative) Positivität, und da auch das tertiäre

¹⁾ Auch Ipatiew (Jahrb. Chem. 1903, 739) fand bei seinen pyrogenetischen Kontaktreaktionen aus Gärungsamylalkohol als normales Produkt der Wasserabspaltung etwa 30—40 Proz. Isopropyläthylen (neben unsymmetrischem Methyläthyläthylen und Trimethyläthylen).

²⁾ Michael, Journ. prakt. Chem. (2) 60, 341; Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2138 (1906).

Derivat seinem symmetrischen Bau zufolge die größere Bildungswärme haben muß, so war es zu erwarten, daß der Reaktionsverlauf zu einem sehr großen Maße zu der Bildung von tertiärem Produkt führen würde. Mit unserer quantitativen Methode konnten wir zeigen, daß bei der Addition von Halogenwasserstoffsäuren an Trimethyläthylen tatsächlich nahezu 100 Proz. des tertiären Isomeren¹⁾ entstehen.

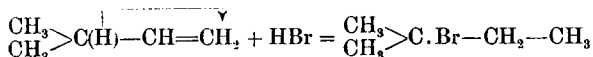
Im unsymmetrischen Methyläthyläthylen lagen die Bedingungen zur hauptsächlichen Bildung des tertiären Produktes in ähnlicher Weise günstig. Das Methinkohlenstoffatom hat auch hier bei weitem die größere Positivität. Das nach dem „Verteilungsprinzip“ bei Entropiezuwachs stets zu erwartende Auftreten des zweiten Isomeren — wenn auch oft mit den gewöhnlichen Methoden nicht wahrnehmbar — fand hier schon in meßbarer Menge statt, denn das bei der Addition von Bromwasserstoff an dieses Amylen erhaltene Bromid bestand, neben tertiärem, aus etwa 2,3 Proz. primärem Produkt. Der Theorie nach war es zu erwarten, daß aus dem Isopropyläthylen das primäre Additionsprodukt gegenüber dem sekundären nur in verschwindender Menge auftreten würde. Die Addition bei diesem Kohlenwasserstoff verläuft aber verwickelter. Wischnegradsky²⁾ hatte schon die Additionen von Halogenwasserstoffsäuren an dieses Amylen untersucht, doch glaubte er in den Additionsprodukten reine sekundäre Derivate vor sich zu haben. Nach den Versuchen von Michael und Leupold³⁾ jedoch besteht das Additionsprodukt von HBr an

¹⁾ Nach dem „Verteilungsprinzip“ sollte hierbei eine geringe Menge sekundäres Produkt auftreten. Die Annahme, daß dieses mit dem großen Überschuß von tertiärem Isomeren beim Ausschütteln mit Wasser vielleicht ebenfalls in Lösung gegangen sei, verlor an Wahrscheinlichkeit, da wir mit unserer Methode einen Gehalt von 2 Proz. sekundärem Bromid in reinem tertiärem Produkt scharf nachweisen konnten.

²⁾ Diese Annalen **190**, 357 (1878).

³⁾ Diese Annalen **379**, 291 (1910).

Isopropyläthylen aus etwa 48 Proz. tertiärem neben 52 Proz. sekundärem Bromid. Letzteres Resultat konnten wir bei der eingehenden Untersuchung der Reaktion bestätigen. In der Gleichung:



wird ersichtlich, daß die Bedingungen für das Entstehen des tertiären Bromids gegeben sind, wenn die Bildungswärme des tertiären Isomeren plus Entropiezunahme durch Vereinigung des (H)-Wasserstoffs mit der endständigen ungesättigten Methylengruppe abzüglich der Überwindung der Affinität des Kohlenstoffs zum (H)-Wasserstoff ein größerer Faktor ist als die Bildungswärme des sekundären Produkts. Infolge der lockeren Bindung des (H)-Wasserstoffs mit dem an die beiden Methylgruppen geketteten Kohlenstoff muß die chemische Hinderung aber nur eine relativ geringe sein, daher wird die Bildung des tertiären Isomeren ermöglicht. So wie das Isopropyläthylen werden sich bei der Halogenwasserstoffaddition auch andere Alkylene verhalten müssen, die die Gruppe $>\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ besitzen.

Die Addition von Jodwasserstoff in wäßriger konzentrierter Lösung an Isopropyläthylen führte ebenfalls zu einem Gemisch von fast der gleichen Zusammensetzung an tertiärem und sekundärem Isomeren.

Durch wiederholtes Ausschütteln dieser Gemische mit Wasser, wobei der tertiäre Anteil in Lösung geht, konnten wir die reinen sekundären Produkte herstellen. Während das sekundäre Isoamylbromid durch einhalbstündiges Ausschütteln mit Wasser nicht angegriffen wird, zeigt das entsprechende Jodid hierbei eine allmähliche Zersetzung.

Ein eigentümlicher Einfluß des Lösungsmittels bei der Addition von Halogenwasserstoffsäuren an einige ungesättigte Kohlenwasserstoffe ist von Ipatiew¹⁾ mit-

¹⁾ Jahrb. d. Chem. 1903, 738 u. 1904, 832.

geteilt worden. Nach seinen Untersuchungen entsteht bei der Addition von HBr in essigsaurer Lösung an Trimethyläthylen 85–90 Proz. tertiäres und 10–15 Proz. sekundäres Bromid, im Gegensatz zur Addition in wäßriger Lösung, in der nur tertiäres Produkt gebildet wird; mit Jodwasserstoff entsteht in beiden Fällen nur tertiäres Produkt. Aus Isopropyläthylen und Bromwasserstoff soll in essigsaurer Lösung hauptsächlich primäres, in wäßriger Lösung fast nur sekundäres Bromid gebildet werden. Jodwasserstoff wiederum soll in beiden Lösungen nur zum sekundären Produkt führen.

Wir konnten Ipatiew's Angaben im allgemeinen bestätigen. Doch sind unsere Werte genauer, da Ipatiew über eine exakte Methode zur Bestimmung der Amylhalogenide nebeneinander nicht verfügte. Wir fanden bei unseren Additionsversuchen mit *reinem* Trimethyläthylen, daß dieser Kohlenwasserstoff im Gegensatz zu Ipatiew's Versuchen auch mit Bromwasserstoff ebenso wie mit Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff in wäßriger Lösung sowohl als in essigsaurer nur tertiäres Produkt bildet. Als aber bei der Addition von essigsaurer Bromwasserstofflösung das Trimethyläthylen (Siedep. 36–37°) aus dem Kahlbaumschen Produkt (siehe speziellen Teil) verwendet wurde, erhielten wir, in Übereinstimmung mit Ipatiew's Angaben, ein Gemisch von etwa 86 Proz. tertiärem und 14 Proz. sekundärem Bromid. Nach der Reinigung des Kohlenwasserstoffs durch Ausschütteln mit einer verdünnten Schwefelsäure erhielten wir jedoch mit essigsaurer Bromwasserstofflösung nahezu reines tertiäres Produkt. Die hierdurch wahrscheinlich gewordene Annahme, daß auch das Entstehen der anderen, von Ipatiew beschriebenen, abnormen Reaktionsprodukte durch störende Wirkung geringfügiger, unbekannter Beimischungen entstanden sein könnte, mußte von uns aber wieder fallen gelassen werden, als wir den in essigsaurer Lösung gänzlich veränderten Reaktionsverlauf bei der Addition von Halogenwasserstoffsäuren

an Isopropyläthylen feststellen konnten. Während die Addition von HBr in wäßriger Lösung 48 Proz. tertiäres und 52 Proz. sekundäres Produkt ergab, wurde in essigsaurer Lösung ein etwa 7° höher siedendes Bromid erhalten, das aus etwa 65,5 Proz. primärem, 28,5 Proz. sekundärem und 6 Proz. tertiärem Isomeren bestand. Auch bei der Addition von Jodwasserstoff in essigsaurer verlief die Reaktion anders wie in wäßriger Lösung, indem die Bildung von tertiärem Derivat bedeutend zurücktrat. Das bei der Addition in wäßriger Lösung erhaltene Jodid gab beim Ausschütteln mit Wasser — einschließlich der geringen Zersetzung des sekundären Produktes — etwa 50 Proz., in essigsaurer Lösung aber nur etwa 18 Proz. tertiäres Jodid.

Die Ursache dieser sonderbaren Wirkung der Essigsäure muß vorläufig noch als dunkel betrachtet werden. Es wäre möglich, daß die Lösungswärme des primären Isomeren in der Essigsäure größer als die des sekundären und diese wiederum größer als die des tertiären Derivates wäre, wodurch das Entropiemaximum der Reaktion und damit auch deren Verlauf eine Änderung erfahren müßte.¹⁾

Michael und Leupold²⁾ untersuchten das Verhalten des Isobutylbromids, beim Erhitzen in zugeschmolzenen Kügelchen bei Temperaturen über dem Siedepunkt allmählich in tertiäres Butylbromid sich umzulagern und fanden dabei, daß, wenn etwa 74 Proz. tertiäres Bromid gebildet sind, auch bei längerem Erhitzen keine weitere Umwandlung mehr stattfindet. Ausgehend vom tertiären Butylbromid zeigten sie, daß dieses viel langsamer sich in das primäre Produkt verwandelt, aber ebenfalls zu dem Grenzzustande strebt, in dem 26 Proz. Isobutylbromid gebildet sind. Bei den Umlagerungsversuchen mit Amyl-

¹⁾ Vgl. Journ. prakt. Chem. (2) 60, 292 (Regel X) und 425; Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1091 (1908).

²⁾ Diese Annalen 379, 305 ff. (1910).

bromiden konnten Michael und Leupold noch zu keinen abschließenden Resultaten gelangen, da die ihnen vorliegenden Präparate nicht völlig frei von isomeren Produkten waren und die Frage der absoluten Reindarstellung der Isoamylbromide erst in dieser Arbeit zu einem befriedigenden Ergebnis geführt hat.

Das Streben das tertiäre Amylbromid, das Isomere mit der vollkommensten Sättigung der positiven und negativen Energien, zu bilden, war bei allen untersuchten Isoamylbromiden zu beobachten, nur waren die Geschwindigkeiten, mit denen diese Umwandlungen erfolgten, verschieden. Es war der Theorie gemäß zu erwarten, daß bei dem sekundären Isopropylmethylbromid, dessen Bildungswärme der des tertiären Derivats am nächsten liegt, auch die Umwandlung am leichtesten vonstatten gehen würde. Tatsächlich erfolgte diese auch schon beim Erhitzen auf 110° , einer Temperatur, bei der alle anderen Isoamylbromide noch keine Umwandlung zeigten. Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen (208° und 237°) gelangt man schließlich zu einem Grenzzustande mit einem Prozentgehalt von etwa 68—69 Proz. tertiärem Bromid. Die Umlagerungsverhältnisse in der Amylreihe sind aber verwickelter wie in der Butylreihe, da in jener bei der Isomerisation alle vier theoretisch möglichen Bromide mit dem Kohlenstoffskelett des Isopentans auftreten können.

In der Tat konnte Faworsky¹⁾ zeigen, daß bei dem Erhitzen des tertiären Bromids neben der Umwandlung in das sekundäre auch das aktive und inaktive primäre Isomere entstehen, daß ferner diese Umlagerungen auch in umgekehrter Richtung verlaufen können.

Die Isomerisation des sekundären in das primäre Produkt erfolgt langsamer wie die des sekundären in das tertiäre Derivat und beginnt auch noch nicht bei einer so niedrigen Temperatur wie diese. So hatten sich

¹⁾ Diese Annalen 354, 330, 347 (1907).

aus dem sekundären Bromid nach halbstündigem Erhitzen auf 175° schon etwa 5 Proz. tertiäres, aber noch kein primäres Produkt gebildet. Nach 10 stündigem Erhitzen auf 184° jedoch war dieses in einer Menge von etwa 7 Proz. neben 33 Proz. tertiärem Bromid aufgetreten. Bei dem Grenzzustand der isomeren Mischung, zu dem das sekundäre Bromid bei höherer Temperatur gelangte, war das primäre Derivat in einer Menge von etwa 9 Proz. vorhanden. Wie groß hierbei der Anteil von aktivem, primärem Bromid infolge direkter Isomerisation des gebildeten tertiären Produktes war, konnte nicht festgestellt werden. Entsprechend den ungleich verschiedenen Umlagerungsleichtigkeiten des tertiären und des primären Isobutylbromids erfolgte auch die Umwandlung des tertiären Isoamylbromids bei weitem schwerer als die des sekundären Isomeren.¹⁾ So hatte sich nach halbstündigem Erhitzen auf 175° nur 1,5 Proz. sekundäres Derivat gebildet und etwas mehr als doppelt so viel nach 3 stündigem Erhitzen auf 184° , einer Temperatur, bei der nach 3 Stunden das sekundäre Bromid sich schon zu etwa 28,5 Proz. isomerisiert hatte. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (208°) erfolgte die Umwandlung in sekundäres Produkt viel schneller und erreichte schließlich bei einem Gehalt von 68–69 Proz. an tertiärem Derivat einen Grenzzustand, der dem aus sekundärem Bromid erhaltenen entspricht. Unterschieden sind beide Grenzzustände nur durch den Gehalt an primärem Produkt. Obwohl die Möglichkeit für das Ent-

¹⁾ Die mit dem tertiären Amylbromid unternommenen Umlagerungsversuche ergaben andere Resultate wie die mit dem von Michael und Leupold (diese Annalen 379, 296) hergestellten Präparate. Die mit ihrem Produkt vorgenommenen Erhitzungsversuche bestätigen zwar ihre Resultate, doch zeigte sich, daß das Präparat nur 96,65 Proz. an tertiärem Bromid enthielt. Diese Unreinheit mußte die Ursache der schnellen Umwandlung beim Erhitzen gewesen sein. Zur Frage, ob solche katalytische Wirkungen auch die Umlagerungsverhältnisse der Butylbromide beeinflussen können, sind weitere Versuche im Gange.

stehen des aktiven, primären aus dem tertiären Bromid vorhanden und auch von Faworsky bewiesen ist, geht diese Umwandlung doch viel langsamer vor sich wie die in das sekundäre Derivat. Da bei dem durch Erhitzen des tertiären Bromids erhaltenen Grenzzustande des Isomerengemisches nur etwa 1,8 Proz. primäres Produkt gefunden werden, wird dieses wohl größtenteils aus dem sekundären Derivat entstanden und inaktiv sein.

Leicht, wenn auch nicht so rasch wie beim sekundären Bromid, erfolgte beim aktiven Amylbromid die Umwandlung ins tertiäre Derivat. Schon nach 10 Minuten langem Erhitzen auf 208° hatten sich etwa 7,7 Proz. tertiäres Produkt gebildet. Nach 7 stündigem Erhitzen bei dieser Temperatur war nahezu ein Grenzzustand mit etwa 18,8 Proz. tertiärem und 3,6 Proz. sekundärem Bromid erreicht, wobei letzteres sich durch langsame Isomerisation des entstandenen tertiären Produktes gebildet hatte.

Die von Michael und Leupold¹⁾ gefundene Tatsache, daß bei solchen Umlagerungen die Isomerisationsgeschwindigkeit von der Größe der Flüssigkeitsoberfläche abhängt, konnten wir hierbei an einigen in Gefäßen verschieden großen Durchmessers vorgenommenen Erhitzungsversuchen bestätigen. So erfolgte die Isomerisation des aktiven Bromids in Gefäßen von 2 mm Durchmesser nur $\frac{2}{3}$ mal so schnell wie in solchen mit 6 mm Durchmesser.

Der großen Schwierigkeit, mit der der inaktive, primäre Isoamylalkohol Wasser abspaltet, entspricht das geringe Vermögen des bezüglichen Bromderivats sich beim Erhitzen zu isomerisieren.

Dreistündiges Erhitzen auf 184° ließen es unverändert und zweistündiges Erhitzen auf 208° verursachte nur das Auftreten von einer Spur sekundären Bromids. Erst bei höherer Temperatur begann das so beständige

¹⁾ Diese Annalen 379, 271 (1910).

Bromid langsam in das sekundäre und dieses dann wieder in das tertiäre Produkt überzugehen. So wurde nach dreistündigem Erhitzen auf 237° das Entstehen von 7,3 Proz. sekundärem und etwa 4 Proz. tertiärem Bromid nachgewiesen.

Das aus dem Fuselöl hergestellte und tertiäres Derivat enthaltende Bromid zeigte nach dem Erhitzen auf 184° eine schnelle Zunahme an diesem Isomeren. Auch die aus den Fuselölbromiden durch Behandeln mit Silbernitrat hergestellten, reinen, primären Produkte erfuhren infolge ihres Gehalts an aktivem Bromid beim Erhitzen auf 184° eine deutliche Umwandlung in tertiäres und sekundäres Produkt. Das letztere Isomere, das in geringerer Menge auftritt, wird hierbei durch Umlagerung aus dem entstandenen tertiären Derivat gebildet.

Spezieller Teil.

Darstellung der Amylene.

1. *Isopropyläthylen.*

Zur Darstellung dieses Amylens wurde Kahlbaumscher Isoamylalkohol (Fraktion: $130,9^{\circ}$) nach Malbot¹⁾ durch Einwirkung von rotem Phosphor und Jod in das Jodid verwandelt und daraus nach Butlerow²⁾ durch Behandeln mit alkoholischem Kali das Amylen dargestellt. Dieses Amylen, das nach Wischnegradsky³⁾ aus einem Gemisch von unsymmetrischem Methyläthyläthylen und Isopropyläthylen besteht, wurde zur Entfernung des ersteren nach Wischnegradskys Vorschrift mit Schwefelsäure, die aus 2 Vol. konz. Säure und 1 Vol. Wasser hergestellt war, unter Abkühlung auf 0° , 2 Stunden lang geschüttelt. Die Abnahme der Amylenschicht betrug nach 20 Minuten Schütteln etwa ein Drittel und

¹⁾ Bull. Soc. chim. 1889, I, 604.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 13, 238 (1870).

³⁾ Diese Annalen 190, 366 (1878).

zeigte beim längeren Schütteln dann keine wahrnehmbare Änderung mehr. Das so gereinigte Isopropyläthylen siedete bei der Destillation über Natrium zwischen $20,5\text{--}20,7^\circ$ (korr., 771,20 mm).

Der bei der Butlerowschen Amylendarstellung als Nebenprodukt entstehende Isoamyläthyläther (Siedep. 111° bis 112°) erwies sich als optisch inaktiv und wurde durch Einleiten von HJ bei 0° und darauffolgendes einstündiges Erhitzen im Rohr auf 100° in das Jodid übergeführt (Siedep. 147°). Das daraus durch Behandeln mit alkoholischem Kali gewonnene Amylen war reines Isopropyläthylen.

2. Trimethyläthylen.

Tertiärer Amylalkohol wurde mit Jodwasserstoff (50 Proz. Überschuß) vom Volumgewicht 1,652 $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschüttelt. Die Jodidschicht wurde darauf mit wenig Eisstücken gewaschen und zur Entfernung des Jodwasserstoffs einige Stunden über geglühtem Kaliumcarbonat aufbewahrt, dann über P_2O_5 getrocknet und destilliert. Siedep. $127\text{--}127,3$ (korr., 765,4 mm). Aus diesem Jodid wurde durch Behandeln mit alkoholischem Kali das Trimethyläthylen dargestellt. Ausbeute 90 Proz. Siedep. $36\text{--}37^\circ$ (korr.).

3. Unsymmetrisches Methyläthyläthylen.

Kahlbaumscher aktiver Amylalkohol (Siedep. 128° bis 129°) wurde durch Einleiten von HJ bei 0° und $1\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf 100° in das Jodid verwandelt, das zwischen $145\text{--}148^\circ$ siedete. Die Behandlung dieses Produktes mit alkoholischem Kali ergab das Amylen. Nach dem Waschen und Trocknen über P_2O_5 siedete es bei 32° (korr., 757,6 mm). Die Ausbeute betrug 63 Proz. der Theorie.

Verhalten der Amylene gegen verdünnte Mineralsäuren.

Die Kohlenwasserstoffe wurden bei den Versuchen mit den Säuren in ein Rohr eingeschmolzen, auf diesem

Marken angebracht und bei Zimmertemperatur auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Die Abnahme bis zur gänzlichen Auflösung konnte so an dem allmählichen Verschwinden der Amylenschicht ermittelt werden.

Isopropyläthylen.

Das Isopropyläthylen zeigte nach 17 Stunden Schütteln und 3 Monate langem Liegenlassen des Rohrs in horizontaler Lage mit der zehnfachen Menge 2n- und 5n-Salzsäure keine Abnahme, auch nicht mit 4,5n-Bromwasserstoff nach 10 tägigem Stehenlassen und Schütteln. Die Rohre enthielten nach dem Öffnen unverändertes, nicht polymerisiertes Amylen.

Schütteln mit dem fünffachen Volumen Schwefelsäure (2 Vol. konz. H_2SO_4 [V.G. 1,83] + 1 Vol. H_2O) zeigte nach 2 Stunden Abnahme der Amylenschicht um die Hälfte und Trübung der unteren Schicht. Beim Stehen über Nacht hatte sich annähernd das alte Volumen wieder gebildet. Bei weiterem Schütteln trat nun keine Änderung mehr ein; das Isopropyläthylen hatte sich in polymeres Produkt verwandelt.

Schütteln mit dem fünffachen Volumen Schwefelsäure (2 Vol. konz. H_2SO_4 + $\frac{3}{4}$ Vol. H_2O) wandelte das Amylen schon nach 3 Stunden völlig in hochsiedendes Polyamylen um. Mit dem fünffachen Volumen konz. H_2SO_4 gab Isopropyläthylen schon beim Zusammenbringen eine milchige Trübung, nach halbstündigem Schütteln eine dicke, gelbe Lösung. Aus dieser konnte durch sofortiges Neutralisieren unter guter Abkühlung und Übertreiben mit Dampf kein Alkohol isoliert werden. Wahrscheinlich hatte sich eine Sulfonsäure gebildet, doch schien daneben auch eine tiefgehende Zersetzung vor sich gegangen zu sein, was der unangenehme Geruch andeutete.

Trimethyläthylen.

10 Tle. 2n-Salzsäure lösten das Amylen nach 30 Tagen, wobei etwa während 18 Stunden geschüttelt

wurde, klar auf. 2n-Bromwasserstoff tut dies schon nach 25 Tagen (17 Stunden geschüttelt). 10 Tle. 5 n-HCl ergaben eine klare Lösung nach 5 stündigem Schütteln, 4,5n-HBr dagegen schon nach 2 Stunden.

Versuche zur Trennung der Amylene.

Die Geschwindigkeit der Auflösung von Trimethyläthylen und von asymmetrischem Methyläthyläthylen wurde durch Parallelversuche festgestellt.

Schütteln mit 10 Vol. Schwefelsäure (1 Gew.-Tl. konz. H_2SO_4 + $1\frac{1}{2}$ Gew.-Tle. H_2O) löste Trimethyläthylen in 100 Minuten, unsymmetrisches Methyläthyläthylen in 70 Minuten.

5 Vol. dieser Säure lösten beide Amylene nach 5 stündigem Schütteln etwa bis zur Hälfte auf. Die obere Schicht nahm dabei eine Gelbfärbung an, was wohl eine Polymerisation andeutete.

5 Vol. Schwefelsäure (1 Gew.-Tl. konz. H_2SO_4 + 1 Gew.-Tl. H_2O) löste das Trimethyläthylen nach 45 Minuten, das unsymmetrische Amylen nach 30 Minuten Schütteln auf. 10 Vol. eines 2n-Bromwasserstoffs ergaben nach 6 stündigem Schütteln bei dem Trimethyläthylen Abnahme um die Hälfte, bei dem unsymmetrischen Amylen völlige Lösung.

5 Vol. 3,5n-Bromwasserstoff nach 6 stündigem Schütteln: Trimethyläthylen: Abnahme $\frac{1}{2}$; unsymmetrisches Amylen: Abnahme $\frac{2}{3}$.

8 Vol. 4,5n-Bromwasserstoff, Lösung beim Trimethyläthylen: $1\frac{1}{2}$ Stunde; unsymmetrischen Amylen: 1 Stunde. Eine Mischung von 50 Proz. Trimethyläthylen und 50 Proz. unsymmetrischem Amylen, mit 8 Tln. 4,5n-Bromwasserstoff geschüttelt, ergab nach $1\frac{1}{2}$ Stunden eine klare Lösung.

Die Löslichkeiten dieser beiden Amylene liegen demnach so nahe beieinander, daß eine Trennung eines Gemisches durch Ausschütteln mit einer Säure nicht ausführbar erscheint. Bei der großen Beständigkeit

aber, die das Isopropyläthylen gegen verdünnte Säuren zeigt, ließ sich eine solche Trennungsmethode wohl für ein Gemisch von Trimethyläthylen oder unsymmetrischem Methyläthyläthylen mit Isopropyläthylen ausarbeiten. Ein Gemisch von 50 Proz. Isopropyläthylen und 50 Proz. Trimethyläthylen gab nach einstündigem Schütteln mit der zehnfachen Menge 4,5n-Bromwasserstoff Abnahme um die Hälfte, beim weiteren Schütteln keine Änderung mehr. Ein Gemisch von 20 Proz. Isopropyläthylen und 80 Proz. Trimethyläthylen gab nach $1\frac{1}{2}$ Stunden Abnahme um $\frac{4}{5}$; dann Konstanz des Volumens der Amylenschicht.

Das in Lösung gegangene Trimethyläthylen kann aus dem Säureauszug, wie weiter unten noch gezeigt wird, durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° quantitativ wieder abgeschieden werden. Diese leidlich genaue Trennungsmethode konnte erfolgreich zur Untersuchung von Amylengemischen angewendet werden.

Das durch Einwirkung von P_2O_5 auf Amyläthyläther und Isoamylalkohol gewonnene Amylen.¹⁾

50 g P_2O_5 (2 Mol.) wurden mit Glasscherben gemischt und im Wasserbade auf 100° erhitzt, dann langsam 20 g Isoamyläthyläther (1 Mol.) hinzutropfeln gelassen. Das überdestillierende Amylen wurde in einem durch eine Kältemischung abgekühlten U-Rohr aufgefangen, das entstehende Äthylen in Brom geleitet. Nach dem Waschen, Trocknen und zweimaligen Destillieren siedete das Amylen (3,5 g) zwischen $34-38^{\circ}$.

0,5 ccm dieses Amylens wurden mit der zehnfachen Menge 4,5n-Bromwasserstoff 2 Stunden geschüttelt, auch nach mehrstündigem Schütteln trat dann keine weitere Abnahme mehr ein. Wie durch Messung mit dem Zirkel gefunden wurde, waren $\frac{9}{10}$ des Amylens gelöst worden, $\frac{1}{10}$ ungelöst geblieben. Der Rückstand destillierte nach

¹⁾ Flawitzky, diese Annalen 169, 206 (1873) und Franz Zeidler, ebenda 186, 253 (1877).

dem Öffnen des Rohrs vollständig aus einem Wasserbade von 30°, brannte mit leuchtender Amylenflamme und entfärbte eine Brom-Tetrachlorkohlenstofflösung. Das Amylen aus P_2O_5 und Amylenäthyläther muß also etwa 10 Proz. Isopropyläthylen enthalten. Eine Bestätigung fand dieses Resultat durch folgende Versuche.

Durch Schütteln mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff wurde ein aus 4.12 ccm Trimethyläthylen + 0,46 ccm Isopropyläthylen hergestelltes Amylengemisch, das also etwa 10 Proz. Isopropyläthylen enthielt, in das Bromid übergeführt. Siedep. 106—108° (750,95 mm). Die Analyse ergab:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Menge tert. Bromid
0,1937 g	11,969	93,33 Proz.

Als das aus dem Amyläthyläther entstandene Amylen unter denselben Bedingungen in das Bromid übergeführt wurde, wurde ein Produkt von dem gleichen Siedepunkt (Siedep. 106—108°; 749,5 mm) erhalten, das denselben Gehalt an tertiärem Bromid hatte.

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Menge tert. Bromid
0,1539 g	9,576	94,02 Proz.
0,1509	9,375	93,84 „

Das Ausschütteln mit Silbernitrat zeigte, daß das Produkt rein war und nur tertiäres und sekundäres Bromid enthielt, und zwar letzteres, wie aus der Differenz gefunden wird, zu etwa 6 Proz.

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Menge sek. u. tert. Bromid
0,2448 g	16,146	99,62 Proz.

Wie weiter unten gezeigt wird, gibt Isopropyläthylen 48 Proz. tertiäres und 52 Proz. sekundäres Bromid, es würde also der Wert von 6 Proz. sekundärem Bromid auf das Vorhandensein von 11,5 Proz. Isopropyläthylen

in dem vorliegenden Amylengemisch schließen lassen, was mit dem beim Ausschütteln gefundenen Werte in Übereinstimmung steht.

In derselben Weise wie der Amyläthyläther wurde nun der Isoamylalkohol (Kahlbaum) mit P_2O_5 behandelt. Bei 100° begann etwas Amylen überzudestillieren, beim langsamen Steigen der Badtemperatur bis auf 190° gingen nur noch wenige Tropfen eines farblosen Öles über, das vermutlich Diamylen war. Zurück blieb im Kolben ein höher siedendes Öl, wahrscheinlich höher polymerisierte Produkte. Das Gesamtdestillat betrug nur 0,5 g aus 5 g Alkohol, gab die Amylenflamme, entfärbte Brom-Lösung, war aber an Menge zu gering, um destilliert und analysiert zu werden.

Als der Wasserabspaltungsversuch wiederholt wurde mit der Abänderung, daß das Ölbad mit dem P_2O_5 erst auf 130° erhitzt, bevor mit dem Hineintröpfeln des Alkohols begonnen wurde, war die Ausbeute an Amylen eine bessere (1,2 g). Es wurde zur Entfernung von eventuell mit übergerissenem Alkohol einmal mit wenig konz. HCl geschüttelt, mit Eis gewaschen, und nach dem Trocknen über P_2O_5 über Perlen destilliert. Das Produkt siedete zwischen $29-35,5^\circ$ (751,25 mm).

Eine Probe dieses Amylengemisches wurde mit der zehnfachen Menge 4,5 n-HBr geschüttelt; nach 2 Stunden nahm die obere Schicht, die sich um $\frac{3}{5}$ ihres Volumens verringert hatte, nicht weiter ab. Das Gemisch muß also etwa 40 Proz. Isopropyläthylen enthalten. Der Rückstand zeigte nach dem Öffnen des Rohrs die Amylenflamme, gab mit Brom-Lösung Entfärbung und destillierte ohne Rückstand zu hinterlassen aus einem Wasserbade von 30° .

Dissoziationserscheinungen der Isoamylalkohole.

Tertiärer Amylalkohol.

1 Vol.-Tl. tertiärer Amylalkohol wurde in der gleichen Menge einer Jodwasserstofflösung (1 Vol. bei 0° gesättigter

Jodwasserstoff + 2 Vol. H_2O = 37,5 Proz. HJ) gelöst und im zugeschmolzenen Rohr stehen gelassen. Selbst nach achttägigem Stehen zeigte die Lösung keine Änderung. Als das Rohr dagegen 2 Minuten in kochendem Wasser erhitzt wurde, trat sofort Schichtenbildung ein, wobei sich die obere Schicht als Trimethyläthylen (Siedep. 38°) erwies. Eine Probe Trimethyläthylen, mit dem gleichen Volumen der obigen Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 100° erhitzt, blieb unverändert selbst nach dreistündigem Erhitzen.

Tertiärer Amylalkohol, in 4,5 n-Bromwasserstoff gelöst und im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, gab schon nach einigen Minuten die Amylenabscheidung. Die Reaktion ist völlig beendet nach etwa 5 Minuten langem Erhitzen. Das Amylen siedete bei $37,8\text{--}38,3^\circ$ (korr., 764,25 mm). Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Auch ergab nach der Abscheidung des Amylens die untere Säureschicht, allein im Rohr erhitzt, keine weitere Amylenabscheidung mehr; diese trat dagegen sofort ein beim Hinzufügen einer geringen Menge tertiären Amylalkohols.

Diese interessante Reaktion, die sich als bequeme Reindarstellung des Trimethyläthylens empfiehlt, wurde nun eingehender untersucht.

1 Vol. tert. Amylalkoh. gel. in	1 Vol. 3 n-HBr Amylenbildg. n.	2 Min.
1 " " " " "	3 " 1 n-HCl " "	2 "
1 " " " " "	10 " $\frac{n}{10}$ -HCl " "	30 "
1 " " " " "	12 " $\frac{n}{50}$ -HCl " "	60 "
1 " " " " "	4 " 4,5 n- $\text{CHCl}_2\cdot\text{COOH}$ " "	15 "
1 " " " " "	12 " H_2O keine Amylenabscheidung.	

Der tertiäre Amylalkohol bildet also beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr bei der geringsten Anwesenheit von Halogenwasserstoffsäuren Trimethyläthylen. Die einzelnen Phasen der Reaktion werden aus folgenden Versuchen ersichtlich.

1 Tl. tertiärer Amylalkohol, in 2 Tln. 4,5 n-Bromwasserstoffsäure gelöst, zeigte nach fünfstündigem Erhitzen auf 30° noch keine Änderung.

Temperatur 35°. Schlierenbildung und nach einer Stunde Beginn einer Trübung, die aber beim Schütteln immer wieder verschwand. Auch nach 4 Stunden war noch kein Amylen gebildet.

Temperatur 37—38°. Nach wenigen Minuten hatten sich zwei Schichten gebildet. Die obere Schicht war aber kein Amylen. Beim Schütteln trat Emulsion ein, dann wieder langsames Absetzen der beiden Schichten, beim Abkühlen wieder klare Lösung.

Temperatur 40°. Die sich schnell bildende obere Schicht nahm langsam zu und blieb konstant nach $\frac{3}{4}$ Stunden langem Erwärmen. Die obere Schicht enthielt aber immer noch kein Amylen. Beim Abkühlen fand keine Lösung statt, die Schichten emulgierten, schieden sich aber sehr bald wieder voneinander. Beim weiteren Erhitzen und Steigern der Temperatur trat keine merkliche Zu- oder Abnahme der oberen Schicht ein. Als nach Erhitzen auf 75° das Rohr geöffnet wurde, enthielt die obere Schicht bereits Amylen. Beim langsamen Steigenslassen der Temperatur bis auf 100° wurde in der unteren Schicht die Bildung von Emulsions-tröpfchen beobachtet, die nach oben zu sich bewegten. Kurz vor dem Siedepunkt wanderte ein Emulsionsnebel langsam nach oben und war bei der Temperatur 100° nach wenigen Minuten in der oberen Schicht verschwunden, die sich beim Öffnen nun als reines Amylen erwies.

Um das eventuelle Zwischenprodukt zu isolieren, wurden 2 ccm tertiärer Amylalkohol in 4 ccm 4,5n-HBr $\frac{3}{4}$ Stunden auf 40° erhitzt und dann die entstandenen Schichten getrennt. Trotzdem die Menge des angewendeten Alkohols nur 1,6 g war, betrug das Gewicht der oberen Schicht 2,1 g. Sie erwies sich als stark wasser- und säurehaltig. Beide Schichten, die obere sowohl wie die untere, gaben nach der Trennung für sich allein im Rohr erhitzt Amylenabscheidung. Die obere Schicht aber nicht mehr, nachdem das Öl durch zweitägiges

Stehenlassen über Kaliumcarbonat von allem Bromwasserstoff befreit worden war.

Hinzugefügtes Trimethyläthylen ergab mit der oberen Schicht eine Trübung, dann Abscheidung einer unteren wäßrigen, HBr enthaltenden Schicht. Als die bei 40° entstehende obere Schicht länger für sich allein auf 40° erhitzt wurde, zeigte sie keine Trübung, bei 50° jedoch begann sie sich wieder in zwei Schichten zu spalten, die selbst nach $\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln bei Zimmertemperatur keine wesentliche Änderung zeigten, nach 2 Stunden jedoch wieder eine klare, schichtenlose Lösung darstellten. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen auf 60° blieb die gebildete obere Schicht konstant. Das Rohr zeigte beim Öffnen das Vorhandensein von beträchtlichen Amylenmengen an. Die Reaktion scheint demnach schon bei etwa 60° vor sich zu gehen.

Ähnliche Beobachtungen wurden beim Erhitzen des tertiären Amylalkohols in einer $\frac{n}{10}$ -Salzsäure gemacht. Die Bildung einer amylenhaltigen, oberen Schicht trat auch hier erst bei 60° ein.

Die bei dem Schütteln des Trimethyläthylens mit verdünnten Säuren erhaltenen Lösungen geben nun beim Erhitzen jedesmal wieder das Amylen zurück.

1 Tl. Trimethyläthylen wurde mit der 25 fachen Menge 4,5n-HBr eine Stunde auf 100° erhitzt; es trat dabei keine Änderung der Amylenschicht ein. Dagegen hatte sich nach einstündigem Schütteln das Amylen klar aufgelöst. Nach 2 Minuten langem Erhitzen trat wieder Amylenabscheidung ein, beim Schütteln Lösung usw. Der Prozeß kann beliebig oft wiederholt werden.

Dieselbe Erscheinung zeigte auch das tertiäre Amylbromid, das nach halbstündigem Schütteln mit Wasser, 2n-HBr oder 4,5n-HBr in Lösung geht und beim Erhitzen Trimethyläthylen bildet.

Ein verschiedenes Verhalten zweier Trimethyläthylene sei hier mitgeteilt.

Das aus dem reinen tertiären Jodid dargestellte Trimethyläthylen zeigte beim Schütteln mit dem fünffachen

Volumen einer verdünnten Schwefelsäure, die aus 1 Gew.-Tl. konz. H_2SO_4 + 2 Gew.-Tln. H_2O bestand, nach $\frac{1}{2}$ Stunde zunächst keine merkliche Abnahme, nach 2 Stunden eine Abnahme um etwa $\frac{1}{6}$. Die Schwefelsäurelösung, für sich im Rohr erhitzt, gab dann nach wenigen Minuten wieder die in Lösung gegangene Menge Trimethyläthylen ab.

Anders wie dieses Trimethyläthylen verhielt sich nun das Kahlbaumsche Trimethyläthylen.¹⁾ Nach dem Trocknen über P_2O_5 wurden 57 g dieses Produktes über Perlen destilliert. Zwischen $37\text{--}38^\circ$ siedeten dabei 48 g, etwa 5 g zwischen $40\text{--}100^\circ$ und 1 g zwischen $100\text{--}110^\circ$, vermutlich tertiärer Amylalkohol.

Der gut siedende Anteil des Amylens siedete nach wiederholter Destillation zwischen $36\text{--}37^\circ$ (korr. $746,3\text{ mm}$). Als dieses Amylen mit dem sechsfachen, Volumen der obigen Schwefelsäure geschüttelt wurde, zeigte sich schon nach einer halben Stunde eine Abnahme um $\frac{1}{10}$, dann nach weiterem $1\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln, auch nach Erneuerung der Schwefelsäure, nur eine unbedeutende Abnahme, erst bei längerem, vielstündigem Schütteln trat langsame Lösung ein. Beim Erhitzen des nach halbstündigem Schütteln gewonnenen Schwefelsäureauszugs — der übrigens den unreinen Geruch des Handelsproduktes angenommen hatte — trat nun *keine* Amylenabscheidung ein, sondern es resultierte dabei eine milchige Trübung.

Eine Lösung von tertiärem Amylalkohol, die der um $\frac{1}{10}$ abgenommenen Menge Trimethyläthylen entsprach, in der gleichen Menge Schwefelsäure, wie oben angewendet, ergab jedoch beim Erhitzen im Rohr wieder die entsprechende Menge Trimethyläthylen, ebenso wie der durch mehrstündiges Schütteln des gereinigten Trimethyläthylens erhaltene Schwefelsäureauszug. Der nach $\frac{1}{2}$ stün-

¹⁾ Durch eine freundliche Mitteilung der Firma Kahlbaum erfahren wir, das dieselbe das Trimethyläthylen durch Einwirkung von Oxalsäure auf tertiären Amylalkohol darstellt [vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. 26 (Ref.), 342 (1893)].

digem Schütteln des aus dem Kahlbaumschen Trimethyläthylen gewonnenen Amylens in Lösung gehende Anteil kann demnach kein Trimethyläthylen sein.

Übrigens ergaben auch das Kahlbaumsche Trimethyläthylen vor und das Produkt nach der Reinigung mit Schwefelsäure bei der Addition von Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung verschiedene Resultate, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Ein anderes Verhalten wie der tertiäre Amylalkohol zeigten die anderen Isoamylalkohole.

Darstellung des sekundären Isopropylmethylcarbinols.

Aus dem nach der Methode von Michael¹⁾ aus Acetessigester gewonnenen Dimethylderivat wurde durch Abspaltung von CO₂ das Isopropylmethylketon erhalten und dieses nach dem Verfahren von Wislicenus²⁾ in den Alkohol übergeführt.

20 g Acetessigester wurden mit 23 g Methyljodid (Theorie 21,9 g) vermischt und am Rückflußkühler unter fortwährendem Schütteln mit 9,6 g (Theorie 9,1 g) festem, fein gepulvertem KOH versetzt. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde noch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde tüchtig geschüttelt, dann nach dem Abkühlenlassen die Flüssigkeit von dem Salz möglichst vollständig abgegossen. Das dem Salz noch anhaftende Öl wurde durch Versetzen mit wenig Wasser zur Abscheidung gebracht und kurze Zeit über P₂O₅ getrocknet. Die Menge der noch überschüssiges Methyljodid enthaltenden Monomethylverbindung betrug 24,3 g.

Zur Herstellung des Dimethylesters wurde das Produkt nach demselben Methylierungsverfahren mit 25 g Methyljodid und 10,4 g KOH behandelt. Das resultierende Öl wurde nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über wenig P₂O₅ destilliert. Siedep. 185° (korr.). Ausbeute 62 Proz. der Theorie.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 72, 553 (1905).

²⁾ Diese Annalen 219, 309 (1883).

Zur Entfernung eventuell noch vorhandenen Monomethylesters¹⁾ wurden 36 g des Produktes $\frac{1}{2}$ Stunde mit einer 20prozentigen Lösung von $\frac{1}{4}$ Mol. KOH geschüttelt. Die wäßrige Schicht zeigte nach dem Schütteln noch stark alkalische Reaktion. Der Ester wurde über CaCl_2 getrocknet, dann destilliert und siedete bei $184,1\text{--}184,2^\circ$ (korr., 755,80 mm). Menge 27,7 g. Zur Verseifung wurde der Ester bis zur Lösung 2 Stunden mit 176,1 ccm 2n-Kalilauge geschüttelt und dann am Rückflußkühler erwärmt bis kein CO_2 mehr entwich. Das abgeschiedene sowohl wie das durch Erwärmen der Mutterlange ausgetriebene Öl wurde mit sehr konz. Natriumbisulfitlösung tüchtig geschüttelt. Die entstandene Sulfitverbindung wurde abfiltriert und mit überschüssigem NaOH zersetzt. Das hierbei sich abscheidende Öl gab nach dem Waschen und Trocknen 4,3 g Keton, das bei $93,8\text{--}94,3^\circ$ (korr.) siedete (768,30 mm). Aus der Mutterlange der Sulfitverbindung wurden noch 1,9 g Keton gewonnen.

7 g Keton wurden nach Wislicenus in 2 Volumen Äther gelöst, mit 12 ccm Wasser unterschichtet und durch langsames Hinzufügen von 4 g Natrium reduziert. Diese Operation wurde dann noch einmal mit 1,5 g Natrium und 5 ccm H_2O wiederholt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über geglühtem Natriumsulfat und dem Vertreiben des Äthers siedete der Alkohol bei $111,3\text{--}111,5^\circ$ (korr., 768,0 mm). Menge 4 g. Als Rückstand blieb etwa 1 ccm eines hochsiedenden Öles, das sich als Pinakon erwies.

Dissoziationsversuche mit dem sekundären Isoamylalkohol.

0,5 ccm Isopropylmethylecarbinol wurden mit 2,4 ccm Jodwasserstoffsäure ($1\frac{1}{2}$ Mol.), die aus 1 Vol. bei 0° gesättigter Säure und 2 Vol. Wasser bestand, versetzt. Es bildeten sich zwei Schichten, aber kein Jodid. Nach eintägigem Stehen und einstündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° trat keine Änderung der

¹⁾ Michael u. Wolgast, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3177 (1909).

Schichten ein, auch hatte sich kein Amylen gebildet. Als aber nach 24stündigem Erhitzen das Rohr geöffnet wurde, war aller Alkohol in Amylen verwandelt.¹⁾

1 Tl. des sekundären Isoamylalkohols wurde in 7 Tln. 4,5n-Bromwasserstoff gelöst und im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach 15 Minuten begann eine Trübung der Lösung und Amylenabscheidung, die nach einstündigem Erhitzen beendet war. Nach dem Waschen und Trocknen des Amylens siedete dieses bei 38°, gab die leuchtende Amylenflamme und entfärbte Brom in Chlorkohlenstoff. Ein beim Destillieren erhaltener, höhersiedender Rückstand gab die grüne Halogenflamme und schien Bromid zu sein. Noch langsamer tritt die Amylenbildung mit verdünnteren Säuren ein.

1 Tl. Alkohol wurde in 13 Tln. 3n-Bromwasserstoff gelöst und auf 100° erhitzt; nach $\frac{1}{4}$ Stunde hatte sich noch kein Amylen gebildet, nach einer Stunde nur eine geringe Menge und nach $1\frac{1}{2}$ Stunden fand keine weitere Zunahme mehr statt.

Gar kein Amylen gaben schließlich die untersuchten primären Alkohole.

Inaktiver, primärer Isoamylalkohol.²⁾

1 Tl. Alkohol, in 50 Tln. 3n-Bromwasserstoff gelöst, gab nach zweistündigem Erhitzen nur Spuren von Bromid, aber kein Amylen. Mit 40 Tln. 4,5n-HBr hatten sich die Bromidspuren schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde gebildet.

Aktiver Amylalkohol (Kahlbaum).

1 Tl. Alkohol, in 30 Tln. 4,5n-Bromwasserstoff gelöst, gab nach zweistündigem Erhitzen keine Amylenbildung, aber auch keine Spur von Bromid.

Isoamylalkohol (Kahlbaum).

1 Tl. Alkohol, in 30 Tln. 4,5n-Bromwasserstoff gelöst, gab nach einstündigem Erhitzen kein Amylen, jedoch

¹⁾ Vgl. Wischnegradsky, diese Annalen 190, 344 (1877).

²⁾ Siehe dessen Darstellung weiter unten.

eine geringe Bromidbildung. Das verschiedene Verhalten der untersuchten primären, sekundären und tertiären Isoamylalkohole konnte erfolgreich zu einer Bestimmung derselben nebeneinander angewendet werden.

Bestimmung von tertiärem neben sekundärem Isoamylalkohol.

Eine Mischung, die 50 Proz. tertiären und 50 Proz. sekundären (Isopropylmethylcarbinol) Amylalkohol enthielt, wurde in 7 Tln. 3n-Bromwasserstoff gelöst, mit dem sekundärer Isoamylalkohol erst nach längerem Erhitzen Amylen bildet. Nach 5 Minuten langem Erhitzen des zugeschmolzenen Rohres im siedenden Wasserbade hatte sich Trimethyläthylen gebildet, das etwa der halben Menge der angewendeten Alkoholmischung entsprach. Nach dem Trennen des Amylens gab die untere Schicht bei 15 Minuten langem weiteren Erhitzen kein Amylen mehr. Dieses bildete sich jedoch, als die Säure durch Hinzufügen der berechneten Menge konz. Bromwasserstoffs 4,5-normal gemacht und $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 100° erhitzt wurde. Das abgeschiedene Amylen entsprach, wie eine rohe Wägung ergab, annähernd der angewendeten Menge des sekundären Alkohols. Diese Methode eignet sich gut zum qualitativen Nachweis beider Alkohole und ist auch annähernd quantitativ.

Nachweis von sekundärem neben primärem Isoamylalkohol.

Eine Mischung von 90 Proz. inaktivem, primärem und 10 Proz. sekundärem Isoamylalkohol, in 30 Tln. 4,5n-Bromwasserstoff gelöst, zeigte nach einstündigem Erhitzen deutliche Amylenbildung.

Fuselöl, das beim alleinigen Erhitzen mit verdünnten Säuren kein Amylen gibt, zeigte die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs aber sehr deutlich, als eine Mischung von Fuselöl mit 20 Proz. sekundärem Isoamylalkohol in der 30 fachen Menge 4,5n-HBr gelöst und eine Stunde lang auf 100° erhitzt wurde. Eine herauspipettierte Probe des entstehenden Öles gab nach dem

Waschen mit Wasser und vorsichtigem, schwachem Erwärmen die leuchtende, rußende Amylenflamme. Die Nichtbildung des Amylens aus dem Fuselöl beweist, daß dieses Produkt kein sekundäres Isopropylmethylcarbinol enthalten kann.

Addition von Halogenwasserstoffsäuren an die Amylene.

Die durch die Addition der Halogenwasserstoffsäuren an die Amylene erhaltenen Produkte wurden bei allen folgenden Versuchen stets in derselben Weise verarbeitet, und zwar so, daß, um möglichst keine Verluste an dem leicht löslichen, tertiären Produkt zu haben, das Öl einmal mit wenig Eis geschüttelt und dann, um den überschüssigen Halogenwasserstoff zu entfernen, mehrere Stunden über gepulvertem, geschmolzenem Kaliumcarbonat aufbewahrt wurde, bis aller freier Halogenwasserstoff entfernt war. Vor der Destillation wurde dann noch über P_2O_5 getrocknet und vor der Analyse nochmal mit einigen Körnchen K_2CO_3 geschüttelt. Die Menge des tertiären Produktes wurde durch halbstündiges Ausschütteln mit H_2O und Titration der gebildeten Halogenwasserstoffsäure mit $\frac{n}{10}$ - $AgNO_3$ nach Volhard gefunden. Das sekundäre Produkt wurde durch dreistündiges Ausschütteln mit $\frac{n}{10}$ - $AgNO_3$ und Zurücktitrieren des unverbrauchten Silbernitrats nach Subtraktion des Prozentgehalts an tertiärem bestimmt.

1. Isopropyläthylen.

a) Bromwasserstoff..

a) Gasförmig. In 5 g Isopropyläthylen, das durch eine Kältemischung auf -20° abgekühlt war, wurde ein langsamer Strom von HBr bis zur Sättigung eingeleitet. Das zugeschmolzene Rohr wurde dann mehrere Stunden bei 0° stehen gelassen. Nach dem Öffnen wurde die obere Schicht abgehoben, gewaschen und getrocknet.

Bei der Destillation zeigte sich, daß das Produkt größtenteils unangegriffenes Isopropyläthylen war. Es

blieb nur ein geringer Rückstand von Bromid (0,2 g), der bei 110° überdestillierte.

In das überdestillierte Amylen wurde wiederum unter Abkühlung auf -20° HBr bis zur Sättigung eingeleitet. Nach zweistündigem Stehenlassen im zugeschmolzenen Rohr wurde erneut HBr eingeleitet und bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen. Es zeigte sich auch hier, daß der größte Teil des Amylens noch unangegriffen war, nur etwa 1 g Bromid (Siedepunkt 111°) hatte sich gebildet.

β) In wäßriger Lösung. Als das Isopropyläthylen bei Zimmertemperatur mit der fünffachen Volummenge bei 0° gesättigter Bromwasserstofflösung geschüttelt wurde, trat schon nach zweistündigem Schütteln keine weitere Zunahme der oberen Schicht mehr ein. Alles Amylen hatte sich in das Bromid verwandelt, das bei 112° (korr.) siedete (770,2 mm). Die Ausbeute betrug 65 Proz.

halbstündiges Ausschütteln mit Wasser und Titration ergab:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1579 g	4,98	47,76 Proz. tertiäres Bromid

3 Stunden mit $\frac{n}{10}$ -AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,0737 g	4,93	100,8 Proz. tert. + sek. Bromid

Auch als nach der Bromwasserstoffaddition an das Isopropyläthylen das Bromid mit Äther aufgenommen wurde, um ja kein tertiäres Produkt zu verlieren, resultierte nach dem Trocknen über K₂CO₃ ein bei 111° siedendes Bromid, das dieselbe Zusammensetzung hatte.

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1125 g	3,571	47,95 Proz. tert. Bromid

3 Stunden mit AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1023	8,597	100,10 Proz. tert. + sek. Bromid

Das Isopropyläthylen gibt also bei der Addition von HBr in wäßriger Lösung etwa 48 Proz. tertiäres und 52 Proz. sekundäres Bromid und nicht, wie Wischnegradsky¹⁾ und Ipatiew²⁾ angeben, nur sekundäres Produkt.³⁾

Als das aus dem Isoamyljodid durch alkoholisches Kali hergestellte Amylengemisch vor dem Ausschütteln mit Schwefelsäure nach Wischnegradsky in das Bromid übergeführt wurde, wurde ein bei 112° siedendes Produkt erhalten, das einen 15 Proz. höheren Gehalt an tertiärem Bromid hatte.

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{16}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,0787 g	3,284	63 Proz. tertiäres Bromid

γ) *In essigsaurer Lösung.* Bei der Addition von HBr in essigsaurer Lösung an Isopropyläthylen jedoch wurden andere Werte wie bei der Addition mit wäßrigem Bromwasserstoff erhalten. 3 g Isopropyläthylen wurden nach Ipatiew und Dechanow²⁾ in eine stark abgekühlte Lösung von 18 g konz. essigsaurer HBr-Lösung tröpfeln gelassen. Die Operation wurde zweckmäßig so vorgenommen, daß das Isopropyläthylen aus einem Reagenrohr durch ein durch den Stopfen gehendes und in eine Capillare ausgezogenes Glasrohr langsam in die Säure tröpfelte. Diese befand sich in einer Stöpselflasche und wurde durch Stehen in einer Kältemischung gut abgekühlt, wobei während des Zutröpfelns geschüttelt wurde.

Es bildeten sich zwei Schichten, und nach 15 Minuten schien alles Amylen verwandelt zu sein. Es wurde dann noch, um sicher zu gehen, über Nacht stehen gelassen und die Flasche $\frac{1}{2}$ Stunde auf der Maschine geschüttelt.

¹⁾ Diese Annalen 190, 357 (1878).

²⁾ Jahrb. d. Chem. 1904, 832.

³⁾ Siehe auch Michael und Leupold, diese Annalen 379, 298 (1910).

Das so erhaltene Bromid (4,5 g, Ausbeute 70 Proz.) siedete nach der Reinigung zwischen 117—120°, und zwar in der Hauptmenge zwischen 118,5—119° (korr., 767,55 mm).

0,2597 g gaben nach Carius 0,3324 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	52,94	53,23

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1243 g	0,5023	6,10 Proz. tert. Bromid

3 Stunden mit AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1323 g	3,0412	34,72 Proz. sek. + tert. Bromid

Das aus Isopropyläthylen erhaltene Bromid besteht demnach aus: 6,10 Proz. tertiärem, 28,62 Proz. sekundärem und 65,28 Proz. primärem Bromid. Nach Ipatiew soll hierbei hauptsächlich primäres Bromid entstehen.

b) Jodwasserstoff.

a) Gasförmig. In 6,1 g bei -20° abgekühltes Isopropyläthylen wurde ein langsamer Strom von Jodwasserstoff bis zur Sättigung geleitet. Beim Stehenlassen des geschlossenen Rohres bei Zimmertemperatur trat nach 10 Minuten eine schwache Erwärmung der Lösung ein. Nachdem wieder sorgfältig abgekühlt worden war, wurde sofort mit wenig Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl abgehoben. Bei der Destillation ging etwa 1 g unangegriffenes Amylen über, der Rest siedete auch nach wiederholter Destillation wie ein Gemisch zwischen 127—137° und war das Jodid.

halbstündiges Schütteln mit Wasser ergab:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1066 g	2,488	46,20 Proz. tert. Jodid

Der Gehalt an sekundärem Jodid konnte in dem Produkt nicht bestimmt werden, da das primäre Jodid ebenfalls von Silbernitrat angegriffen wird.

β) In wäßriger Lösung. 1 Tl. Isopropyläthylen wurde mit der 5 fachen Menge bei 0° gesättigter, konz. Jodwasserstoffsäure geschüttelt. Nach 2 Stunden hatte die obere Schicht dabei um $\frac{1}{3}$ ihres Volumens sich vergrößert. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das Jodid gewaschen, getrocknet und destilliert. Das Produkt siedete sehr unscharf, wie ein Gemisch, zwischen 127—133°.

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1443 g	3,634	49,85 Proz. tert. Jodid

γ) In essigsaurer Lösung. Als das Isopropyläthylen nach Ipatiew in eine konz. essigsäure Jodwasserstofflösung hineintröpfeln gelassen wurde, entstand ein Jodid, das nach dem Reinigen und Trocknen bei 135—138° siedete.

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1232 g	1,157	18,59 Proz. tert. Jodid

Der Gehalt an tertiärem Jodid ist also hier bedeutend geringer als wie bei der Addition von HJ in wäßriger Lösung.

3 Stunden mit $\frac{n}{10}$ -AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1506 g	7,669	100,8 Proz.

Letzterer Wert deutet die Reinheit des Produktes an, läßt aber nicht, aus dem oben mitgeteilten Grunde, auf den Gehalt an sekundärem Jodid schließen.

2. Trimethyläthylen.

a) Chlorwasserstoff.

α) In wäßriger Lösung. 2 g Trimethyläthylen wurden im Einschlußrohr mit der fünffachen Menge einer bei

— 20° gesättigten, wäßrigen Salzsäure zusammengebracht. Nach 10 Tagen, während deren das Rohr oft stundenlang auf der Maschine geschüttelt worden war, wurde es geöffnet. Da eine herausgenommene Probe noch eine erhebliche Amylenreaktion gab, wurde wieder geschlossen und 8 Stunden lang auf 100° erhitzt. Es war nun alles Amylen in das Chlorid (2,7 g) verwandelt. Nach der Reinigung siedete dieses bei 85—86°. Als der Gehalt an tertiärem Chlorid durch Ausschütteln mit Wasser und Titration mit AgNO_3 bestimmt werden sollte, zeigte sich, daß kein bleibender Farbumschlag des Indicators und deshalb auch keine genauen Analysenwerte erhalten werden konnten.

Eine Probe dieses Produktes aber, im geschlossenen Rohr mit der 50fachen Wassermenge geschüttelt, war nach 1 Stunde klar gelöst. Eine rohe Titration bis zur ersten für kurze Zeit bleibenden Rotfärbung ergab 100 Proz. tertiäres Chlorid. (Ipatiew: 100 Proz. tertiäres Chlorid).

Substanz	ccm $\frac{n}{10}\text{-AgNO}_3$	Gefunden
0,875 g	8,5	100 Proz. tert. Chlorid
3 Stunden mit $\frac{n}{10}\text{-AgNO}_3$ geschüttelt:		

Substanz	ccm $\frac{n}{10}\text{-AgNO}_3$	Gefunden
0,1067 g	10,000	99,94 Proz. Chlorid

β) *In essigsaurer Lösung.* 2 g Trimethyläthylen wurden in 9 g stark abgekühlte bei 0° gesättigte, essigsäure Chlorwasserstofflösung hineintröpfeln gelassen. Das Amylen löste sich klar in der Säure auf. Nach zehntägigem Stehen war kein Amylen mehr nachweisbar. Das Chlorid siedete gut bei 86°, dem Siedepunkt des tertiären Chlorids.

3 Stunden mit $\frac{n}{10}\text{-AgNO}_3$ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}\text{-AgNO}_3$	Gefunden
0,0740 g	6,948	100,1 Proz.

Eine Probe des Chlorids, mit der 50fachen Menge geschüttelt, ergab klare Lösung nach 1 Stunde. Das Chlorid besteht demnach aus reinem tertiärem Produkt.

b) *Bromwasserstoff.*

α) In wässriger Lösung. 5 g Trimethyläthylen wurden mit der fünffachen Menge bei 0° gesättigtem, wässrigem Bromwasserstoff bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Reaktion schien hier äußerst schnell zu verlaufen, denn schon nach 5 Minuten hatte die obere Schicht sich um $\frac{1}{4}$ ihres Volumens vergrößert, beim Stehen über Nacht und weiteren Schütteln fand keine sichtliche Zunahme mehr statt. Das entstandene Bromid siedete ziemlich konstant zwischen 106—107° (korr., 759,50 mm). Die Ausbeute betrug 83 Proz. der Theorie.

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1064 g	7,04	99,94 Proz. tert. Bromid

Es entsteht also bei der Addition von HBr in wässriger Lösung an Trimethyläthylen nur tertiäres Produkt, wie auch Ipatiew angibt.

β) In essigsaurer Lösung. 5 g Trimethyläthylen aus dem gut siedenden Anteil des Kahlbaumschen Produktes wurden in 30 g stark abgekühlten Eisessig-Bromwasserstoff eingetropft. Nach dem Stehen über Nacht war kein Amylen mehr nachweisbar. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden langem Schütteln wurden dann die Schichten getrennt. Das Bromid siedete auch nach wiederholter Destillation wie ein Gemisch, und zwar in der Hauptmenge zwischen 106—110°, zuletzt stieg das Thermometer bis 114°. Ausbeute 75 Proz. der Theorie. Die Analysen ergaben folgende Werte:

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1176 g	6,7105	86,19 Proz. } tertiäres Bromid 86,05 „ }
0,1153	6,568	

3 Stunden mit $\frac{n}{10}$ -AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1140 g	7,597	100,63 Proz. sek. + tert. Bromid

Das Bromid besteht also aus 86 Proz. tertiärem und 14 Proz. sekundärem Produkt; nach Ipatiew aus 85 bis 90 Proz. tertiärem und 10—15 Proz. sekundärem Bromid.

Als derselbe Bromwasserstoffadditionsversuch mit dem bei 36—37° siedenden, durch Behandlung mit H₂SO₄ aus dem Kahlbaumschen Produkt erhaltenen Trimethyläthylen wiederholt wurde, resultierte ein bei 106—107° gut siedendes Bromid, das sich als fast reines tertiäres Produkt erwies.

 $\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,0969 g	6,296	98,14 Proz. tert. Bromid

Das aus dem tertiären Amyljodid durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge hergestellte Trimethyläthylen ergab bei der Addition von HBr in essigsaurer Lösung ein bei 106—107° siedendes, ebenfalls reines tertiäres Bromid.

 $\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,0895 g	5,875	99,16 Proz. } tertiäres Bromid 100,2 „ }
0,1075	7,135	

Das aus dem tertiären Amyljodid hergestellte Trimethyläthylen wurde nun ebenfalls 2 Stunden mit der 5 fachen Menge H₂SO₄ (1 Gew.-Tl. konz. H₂SO₄ + 2 Gew.-Tle. H₂O) geschüttelt. Die Abnahme betrug etwa $\frac{1}{6}$. Das zurückbleibende Amylen siedete zwischen 36—37°, und zwar in der Hauptmenge zwischen 36,3—36,6° (korr., 746,90 mm). Aber auch dieses Amylen ergab bei der Addition von HBr in essigsaurer Lösung ein bei 106—107° siedendes, reines tertiäres Bromid.

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1065 g	7,054	100,05 Proz. tert. Bromid

c) Jodwasserstoff.

α) *In wässriger Lösung.* 3 g Trimethyläthylen¹⁾ wurden mit der fünffachen Menge bei 0° gesättigter, wässriger Jodwasserstofflösung zusammengebracht. Es fand eine spontane Erwärmung statt und schon nach 5 Minuten eine erhebliche Zunahme der oberen Schicht. Beim Stehen über Nacht trat dann keine wesentliche Änderung mehr ein. Das Jodid siedete nach der Reinigung bei 124—125° (korr., 748,50 mm). Die Ausbeute betrug 75 Proz. der Theorie. Die Analyse ergab:

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1384 g	6,935	99,19 Proz. tert. Jodid

β) *In essigsaurer Lösung.* Beim Hineintröpfeln von Trimethyläthylen in eine stark abgekühlte, bei 0° gesättigte, essigsaurer Jodwasserstofflösung bildeten sich zwei Schichten. Es wurde über Nacht stehen gelassen und $\frac{3}{4}$ Stunden geschüttelt. Das in einer Ausbeute von 81 Proz. erhaltene Jodid siedete zwischen 125—127° (756,20 mm).

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1222 g	6,213	100,6 Proz. tert. Jodid

3 Stunden mit $\frac{n}{10}$ -AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1622 g	8,26	100,8 Proz.

¹⁾ Zu den folgenden Versuchen wurde stets das durch Ausschütteln mit verd. H₂SO₄ gereinigte Kahlbaumsche Trimethyläthylen verwendet.

3. *Unsymmetrisches Methyläthyläthylen.**Addition von HBr in wäßriger Lösung.*

Das Amylen wurde mit der fünffachen Menge bei 0° gesättigtem, wäßrigem Bromwasserstoff 2 Stunden lang geschüttelt. Die Zunahme der oberen Schicht betrug $\frac{1}{4}$ ihres ursprünglichen Volumens, und die spontane Erwärmung deutete an, daß die Addition leicht vonstatten ging. Das erhaltene Bromid siedete in der Hauptmenge bei 106°, ein kleiner Bruchteil zwischen 106—108°. (755,60 mm.)

Eine Brombestimmung nach Carius zeigte die Reinheit des Additionsproduktes an.

0,2581 g gaben 0,3198 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	52,94	52,73

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1738 g	11,249	97,76 Proz. } tert. Bromid
0,1831	11,844	97,71 „ }

Das Additionsprodukt besteht demnach aus 97,73 Proz. tertiärem und 2,27 Proz. primärem Bromid.

Darstellung der Halogenide aus den Alkoholen.*Jodid aus Isoamylalkohol (Kahlbaum).*

1. Das aus Isoamylalkohol mittelst rotem Phosphor und Jod nach Malbot¹⁾ hergestellte Jodid siedete konstant bei 147° (korr., 762,2 mm). Die Ausbeute betrug 82 Proz. der Theorie. Ausschütteln mit Wasser ergab in dem wäßrigen Auszug mit Silbernitrat keine Spur einer Fällung, auch nicht nach 48 stündigem Einwirkenlassen des Wassers auf das Jodid.

2. Das durch Einleiten von HJ bei 0° in Isoamylalkohol und nachheriges fünfstündiges Erhitzen im Rohr auf 100° erhaltene Jodid siedete gleichfalls bei 147°.

¹⁾ Bull. Soc. chim. 1889, I. 604.

Ausbeute 78 Proz. der Theorie. Auch hier zeigte das Ausschütteln mit Wasser kein Vorhandensein von tertiärem Jodid an.

Darstellung des reinen, inaktiven, primären Isoamyljodids.

In den bei der Amylendarstellung gewonnenen, optisch inaktiven Isoamyläthyläther wurde bei 0° HJ-Gas eingeleitet. Die Aufnahme betrug 2 Mol. HJ. Nach dreistündigem Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohre wurde das Jodid isoliert. Es wurde nach der Reinigung zur Entfernung von Jodspuren mit etwas Quecksilber geschüttelt und siedete bei 147° (korr., 761,30 mm). Das Ausschütteln mit Wasser ergab, daß kein tertiäres Produkt gebildet war, doch zeigte sich, daß sowohl $\frac{n}{10}$ - wie $\frac{n}{20}$ -Silberlösung das primäre Jodid zersetzen.

3 Stunden mit $\frac{n}{10}$ -AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1660 g	3,492	41,64 Proz. Zersetzung

2 Tage lang $\frac{n}{10}$ -AgNO₃ einwirken gelassen und 5 Stunden geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1691 g	7,09	83 Proz. Zersetzung

Bromid aus Isoamylalkohol.

1. Isoamylalkohol, dessen optische Drehung sich als $[\alpha]_{20}^D = -1,627^\circ$ erwies, wurde nach Norris¹⁾ langsam mit Bromwasserstoffsäure (Vol.-Gew. 1,49) destilliert. Das Destillat bestand aus zwei Schichten. Die Bromidschicht wurde zur Entfernung von übergerissenem Alkohol zweimal mit konz. HCl geschüttelt, dann vorsichtig mit Eiswasser gewaschen, über K₂CO₃ stehen gelassen, mit P₂O₅ getrocknet und destilliert. Das Bromid begann bei 118° überzugehen, ein geringer Teil siedete zwischen 118 bis 118,6°, die Hauptmenge zwischen 118,6—120°, augen-

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 38, 641 (1907).

scheinlich wie ein Gemisch. Die Ausbeute war 70 Proz. der Theorie. Die optische Drehung dieses Bromids betrug $= + 0,824^{\circ}$.

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1333 g	0,345	3,91 Proz.
0,1050	0,285	4,10 „
0,0814	0,225	4,17 „
		} 4 Proz. tert. Bromid

3 Stunden mit $\frac{n}{10}$ -AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1476 g	0,655	6,70 Proz.
0,0958	0,444	7,00 „
		} 6,85 Proz.

Die Differenz $6,85 - 4 = 2,85$ Proz. kann hier nicht die Anwesenheit von sekundärem Produkt andeuten, da oben nachgewiesen wurde, daß das Fuselöl keinen sekundären Isoamylalkohol enthält, sondern muß in einer Verunreinigung des Gährungsisoamylalkohols ihre Ursache haben.

2. In Isoamylalkohol wurde HBr-Gas unter Eiskühlung eingeleitet. Die Zunahme betrug 1 Mol. HBr. Nach dreistündigem Erhitzen auf 100° wurde nochmal mit HBr gesättigt und wieder erhitzt. Das Bromid wurde dann, nach dem Ausschütteln mit etwas konz. HCl, wieder in der oben beschriebenen Weise gereinigt und getrocknet. Bei der Destillation siedete ein geringer Teil zwischen $119,2-120^{\circ}$, die Hauptmenge aber zwischen $120-120,5^{\circ}$, also etwas höher als das Bromid nach Norris (761,60 mm). Die Ausbeute war 80 Proz. der Theorie, das spezifische Drehungsvermögen: $+ 1,019^{\circ}$.

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1080 g	0,282	3,52 Proz.
0,1486	0,37	3,76 „
0,1265	0,295	3,53 „
		} 3,6 Proz. tert. Produkt

3 Stunden mit $\frac{n}{10}$ -AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	cem $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1108	0,562	7,66 Proz.

Die Differenz $7,6 - 3,6 = 4$ Proz. aus beiden Analysenwerten läßt aber auch hier — aus dem obigen Grunde — keinen Schluß auf das Vorhandensein von sekundärem Bromid zu.

Beide Methoden zeigten, daß man aus dem Isoamylalkohol auf diese Weise kein reines primäres Bromid erhalten konnte. Zur Reinigung der Bromidgemische wurden die nach beiden Methoden dargestellten Bromide erst mit Wasser, dann mit verdünntem Silbernitrat (berechnet auf die doppelte Menge sekundäres Bromid) 3 Stunden lang ausgeschüttelt. Die Ölschicht wurde dann mit Äther extrahiert, getrocknet und destilliert. Bei der Destillation siedete das Produkt nach Norris jetzt zu einem Drittel zwischen $118,8-120^{\circ}$, zu zwei Dritteln zwischen $120-120,2^{\circ}$, das durch Sättigen mit HBr erhaltene Produkt zu einem Achtel zwischen 119 bis $120,2^{\circ}$, der Rest bei $120,2^{\circ}$ (762,40 mm).

Beide Produkte gaben bei dem Ausschütteln mit Wasser und dem Versetzen des wäßrigen Filtrats mit AgNO₃-Lösung keine Spur einer Trübung, enthielten also kein tertiäres Produkt mehr.

Darstellung des inaktiven, primären Isoamylbromids.

Zur Darstellung dieses Bromids wurde Isoamyläthyläther bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt, wobei er 2 Mol. HBr aufnahm. Nach dreistündigem Erhitzen auf 100° wurde das Bromid isoliert. Nach dem Reinigen und Trocknen und Vertreiben des Äthylbromids siedete es nach wiederholter Destillation zwischen $119-119,2^{\circ}$ (korr., 737,0 mm). Die Ausbeute war 77 Proz. Die Brombestimmung nach Carius ergab:

0,2549 g gaben 0,5165 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	52,94	52,84
		19*

Durch Ausschütteln mit Wasser wurde ermittelt, daß kein tertiäres Bromid anwesend war.

Das Bromid sowohl wie der als Ausgangsmaterial benutzte Isoamyläthyläther zeigten im Polarimeter keine Drehung.

3 Stunden mit $\frac{n}{10}$ -AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,2083 g	0,117	0,85 Proz.
0,1490	0,081	0,83 „

Um festzustellen, ob dieser Wert nur eine geringe Zersetzung des primären Produktes betraf, wurde eine Probe des Bromids mehrere Stunden mit verdünnter Silbernitratlösung zur vollständigen Entfernung des eventuell vorhandenen sekundären Derivates geschüttelt. Das dann durch Extraktion mit Äther erhaltene Bromid (Siedep. 119—119,5°, [korr., 753 mm]) zeigte bei erneutem Ausschütteln mit Silbernitrat wiederum das Auftreten dieses kleinen Wertes.

3 Stunden mit $\frac{n}{10}$ -AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1318 g	0,045	0,52 Proz.

Reines, primäres, inaktives Isoamylbromid erleidet also bei dreistündigem Ausschütteln mit überschüssiger $\frac{n}{10}$ -AgNO₃-Lösung eine geringe Zersetzung von etwa 0,8 Proz. Dieser Faktor wurde bei den Analysen von isomeren Bromiden berücksichtigt.

Darstellung des inaktiven, primären Isoamylalkohols.

Die Darstellung dieses Alkohols gedachten wir aus dem Isoamyläthyläther direkt zu unternehmen.

Als der Äther mit überschüssiger 5 prozentiger H₂SO₄ im Einschlußrohr 4 Stunden auf 200° erhitzt wurde, zeigte sich, daß keine nachweisbare Hydrolyse eingetreten war. Der Äther war in der Hauptmenge unverändert. 4 stündiges Erhitzen des Äthers mit 10 proz. Schwefel-

säure auf 225° dagegen führte eine tiefgehende Zersetzung des Äthers herbei.

Erfolgreich waren die Versuche den Alkohol aus dem inaktiven, primären Isoamylbromid herzustellen.

1 Tl. Bromid wurde mit 10 Tln. H_2O und einem Überschuß von frisch gefälltem Bleihydroxyd 90 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Öl wurde dann mit Dampf übergetrieben und mit konz. HCl behandelt, wobei der Alkohol in Lösung ging und das nicht angegriffene Bromid sich abschied. Durch Versetzen des Salzsäureauszugs mit Wasser und mehrfaches Behandeln mit Dampf wurde der Alkohol isoliert. Er siedete nach dem Trocknen über Baryt bei 130°. Die Ausbeute betrug nur 23 Proz. Besser war diese, als der Alkohol aus dem Bromid mittelst Silberacetat dargestellt wurde.

30 g Bromid wurden mit 44,5 g Silberacetat 11 Stunden im Metallbade auf 150° erhitzt. Das gebildete Amylacetat wurde dann abdestilliert, die Ausbeute (25,7 g) war nahezu theoretisch. Zur Verseifung wurde es mit 22 proz. wäßrigem $NaOH$ (3 Mol.) 22 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Der entstandene Amylalkohol wurde dann über Baryt getrocknet und destilliert. Er siedete bei 130—130,5 (korr., 762,0 mm) und war völlig halogenfrei. Die Ausbeute betrug 76,7 Proz. der Theorie. Als aus diesem reinen primären Alkohol durch Einleiten von HBr das Bromid hergestellt wurde, resultierte ein Produkt vom Siedep. 119—120°, das bei dem Ausschütteln mit Wasser sowohl wie mit Silbernitratlösung sich völlig frei von tertiärem und sekundärem Produkt erwies. Auch das aus dem Alkohol nach der Methode von Norris hergestellte Bromid (Siedep. 119—120°) enthielt weder tertiäres noch sekundäres Produkt.

Jodid aus aktivem Isoamylalkohol (Kahlbaum).

In aktiven Isoamylalkohol (Kahlbaum), der nach dem Trocknen über BaO bei 128—129° (korr.) siedete, wurde unter Eiskühlung HJ -Gas eingeleitet (Aufnahme

1 Mol.) und dann $1\frac{1}{2}$ Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach erneutem Sättigen und Erhitzen wurden die Schichten getrennt. Das Jodid siedete zu einem Drittel bei 145° , zu einem zweiten zwischen 145 — 148° und zu einem letzten Drittel bei 148° (755,90 mm). Die Ausbeute betrug 86,7 Proz. der Theorie.

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1583 g	0,280	3,50 Proz. tert. Jodid

Bromid aus aktivem Isoamylalkohol.

Der Alkohol wurde bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt, 3 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt und nach wiederholtem Sättigen und kurzem Erhitzen das Bromid isoliert. Es siedete bei 118 — 120° (764,25 mm). Die Ausbeute betrug 77,7 Proz. der Theorie.

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1432 g	0,665	7,02 Proz. } tert. Bromid
0,2310	1,101	7,20 „ }

3 Stunden mit AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1828 g	1,48	12,23 Proz. } = { 12,16 – 7,11 = 5,05 Proz.
0,1318	1,054	12,08 „ } { sekundäres (?) Bromid

Ein Löslichkeitsversuch ergab, daß ein Teil Bromid nicht löslich in 1000 Tln. Wasser ist, auch nicht nach $\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln.

Um das aktive Isoamylbromid frei von Isomeren darzustellen, wurden 2,3 g Bromid mit 0,64 g AgNO₃ gelöst in 100 ccm H₂O, 3 Stunden geschüttelt. Das Öl wurde dann in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen destilliert. Es siedete nach zweimaliger Destillation zwischen 118 — 120° (750,65 mm). Menge 1,6 g.

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1398 g	0,1626	1,75 Proz. }
0,1024	0,1103	1,63 „ } 1,69 Proz. tert. (?) Bromid

3 Stunden mit AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1676 g	0,320	2,88 Proz. }
0,1208	0,249	3,11 „ } 3,0 Proz. =
		= 3,0 - 1,69 = 1,31 Proz.
		- 0,8 „ Zers. d. prim.Br.
		0,51 Proz. sek. (?) Bromid

Zur völligen Entfernung aller dieser Beimengungen wurden nun 10 g Bromid mit 4,5 g AgNO₃ (40 Proz. der molekularen Menge), gelöst in 150 ccm H₂O, 5 Stunden lang geschüttelt. Das Öl wurde mit Äther extrahiert, getrocknet und destilliert und siedete nach wiederholter Destillation bei 121° (korr., 754,75 mm).

0,3148 g gaben nach Carius 0,3906 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	52,94	52,80

$\frac{1}{2}$ stündiges Schütteln mit Wasser ergab bei der Titration kein tertiäres Bromid.

3 Stunden mit AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,2512 g	0,142	0,85 Proz.

Das Bromid war also nun ein reines, primäres Produkt und gab nur mit Silbernitrat die geringe Zersetzung von 0,8 Proz. wie das inaktive, primäre Bromid.

Den Fuselölpräparaten muß eine Beimengung anhaften, die mit Silbernitrat reagiert und die auch schon in Wasser etwas zersetzlich ist.

Jodid aus sekundärem Isoamylalkohol.

In Isopropylmethylcarbinol¹⁾ wurde bei 0° ein langsamer Strom von HJ eingeleitet; die Aufnahme betrug

¹⁾ Vgl. Wischnegradsky, diese Annalen 190, 342 (1878).

hierbei 1 Mol. HJ. Beim Stehen über Nacht in einem großen Glase mit Wasser hatte sich die homogene Lösung in zwei Schichten getrennt, von denen das Volumen der unteren etwa $\frac{1}{3}$ des der oberen betrug.

Nach weiterem 2 tägigen Stehen trat keine Änderung mehr ein. Nach dem Öffnen des Rohrs wurde nochmals mit HJ gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach der Reinigung siedete das Jodid in der Hauptmenge bei 127° , ein kleinerer Teil zwischen 127 — 129° (759,60 mm).

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,2555 g	10,476	81,16 Proz. tert. Jodid

Um festzustellen, ob sekundäres Jodid durch Wasser eine Zersetzung erleidet, wurde zunächst versucht, es rein darzustellen. Da bei der Addition von HBr an Isopropyläthylen kein primäres Produkt entsteht, so war bei der Jodwasserstoffaddition auf einen analogen Reaktionsverlauf zu schließen. Das bei diesem Versuch aus Isopropyläthylen erhaltene Jodid schien nach der Analyse (vgl. S. 268) aus etwa 50 Proz. tertiärem Produkt zu bestehen. Durch Ausschütteln mit Wasser mußte dieses entfernt werden können. Es wurden zu diesem Zwecke 8 g dieses Jodids 1 Stunde lang mit 150 ccm H₂O geschüttelt und dann noch ein zweites Mal mit einer gleich großen Menge $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschüttelt. Das ölige Jodid, was bei diesen Operationen an Menge bedeutend abgenommen hatte, wurde nun nach erneutem Waschen im Scheidetrichter getrocknet und destilliert. Der Siedepunkt war ziemlich scharf bei 141 — 142° (757,20 mm). Die Ausbeute betrug nur 50 Proz. der erwarteten Ausbeute an sekundärem Jodid.

Die Analysen dieses Produktes ergaben nun folgende Werte:

3 Stunden mit AgNO₃ geschüttelt

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1605 g	8,108	99,99 Proz.

mit Wasser geschüttelt

Dauer des Schüttelns	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
$\frac{1}{2}$ Stunde	0,2154 g	0,4806	4,42 Proz.
3 Stunden	0,2233	0,662	5,87 „

Das Jodid, das unbedingt frei von tertiärem Produkt sein muß, kann ferner kein reines primäres Jodid sein, wie aus dem Ausschütteln mit Silbernitrat folgt. Die beiden anderen Analysen zeigen, daß das Jodid beim Ausschütteln mit Wasser eine allmähliche Zersetzung erleidet, die jedoch nur von dem sekundären Anteil herühren kann. Wie groß dieser Zersetzungsfaktor des reinen sekundären Jodids ist, konnte nicht ermittelt werden, da wir nicht mit Sicherheit völlige Abwesenheit jeglichen Anteils des primären Isomeren dartun konnten.

Bromid aus sekundärem Isoamylalkohol.

Der Alkohol wurde bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigt. Nach 3 stündigem Erhitzen des Rohrs auf 100° wurde nochmals gesättigt und erhitzt. Das erhaltene Bromid siedete wie ein Gemisch bei 106—112°.

 $\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1371 g	7,138	78,64 Proz. tertiäres Bromid

3 Stunden mit AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1096 g	7,244	99,83 Proz. sek. + tert. Bromid

Die Differenz 99,83 — 78,64 = 21,19 Proz. zeigt die vorhandene Menge sekundäres Bromid an.

Aus einem Gemisch, das aus 79,85 Proz. inaktivem primärem und 20,15 Proz. sekundärem Isoamylalkohol bereitet war, wurde auf dieselbe Weise durch Einleiten von HBr das Bromid hergestellt. Es siedete in der Hauptmenge zwischen 118—120° (762 mm).

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,2271 g	2,02	13,49 Proz. tertiäres Bromid

3 Stunden mit AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1539 g	2,142	21,02 Proz. sek. + tert. Bromid

Die Differenz aus beiden Werten 21,02—13,49 minus der geringen Zersetzung (0,8) des primären Anteils ergibt die Menge des vorhandenen sekundären Bromids = 6,73 Proz.

Da 100 Proz. sekundärer Alkohol 78,64 Proz. tertiäres und 21,19 Proz. sekundäres Bromid geben, so sollte theoretisch aus dem 20 prozentigen Anteil von sekundärem Alkohol hier 15,85 Proz. tertiäres und 4,27 Proz. sekundäres Bromid entstehen.

Gefunden:	13,49 Proz. tert.	6,73 Proz. sek. Bromid
Berechnet:	15,85 „ „	4,27 „ „ „
	— 2,36 Proz.	+ 2,46 Proz.

Die Anwesenheit des primären Alkohols drängt demnach die Bildung des tertiären Bromids etwas zurück.

Reines sekundäres Bromid wurde aus dem aus Isopropyläthylen entstehenden Additionsprodukt erhalten, das aus 52 Proz. sekundärem Bromid besteht.

Das Bromidgemisch wurde zur Entfernung des tertiären Produktes mit überschüssigem Wasser wiederholt ausgeschüttelt, bis die Waschwasser keine Bromwasserstoffreaktion mehr gaben. Das zurückbleibende Öl wurde mit CaCl₂ und P₂O₅ getrocknet und destilliert. Es siedete scharf bei 116° (korr., 756,40 mm).

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt ergab 0 Proz. tertiäres Bromid.
3 Stunden mit AgNO₃ geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,0544 g	3,587	99,60 Proz. } sek. Bromid
0,1084	7,171	99,92 „ }

Um die Exaktheit der Methode auf die Probe zu stellen und um gleichzeitig zu untersuchen, ob ein geringer Gehalt von sekundärem in tertiärem Bromid beim Ausschütteln mit Wasser eine Zersetzung erleidet, wurde eine Mischung von 98,03 Proz. tertiärem + 1,97 Proz. sekundärem Bromid $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit Wasser ausgeschüttelt.

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1119 g	7,256	97,94 Proz. tert. Bromid

Die Methode ist also auch zum Nachweis geringer Mengen sekundären Bromids gut brauchbar.

Jodid aus tertiärem Amylalkohol.

Tertiärer Amylalkohol (Siedep. 101,7°) wurde mit Jodwasserstoffsäure ($1\frac{1}{2}$ Mol.) vom Volumengewicht 1,652 $\frac{1}{4}$ Stunde geschüttelt. Das erhaltene Jodid siedete bei der Destillation gut bei 127—127,3° (korr., 765,40 mm).

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,1053 g	5,321	100,02 Proz. tert. Jodid

Bromid aus tertiärem Amylalkohol.

Nach Michael und Leupold¹⁾ durch Versetzen von tertiärem Amylalkohol mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,78). Es siedete bei 107,5—108° (korr., 765,25 mm).

$\frac{1}{2}$ Stunde mit Wasser geschüttelt:

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
0,0974 g	6,416	99,49 Proz. tert. Bromid

Umlagerungsversuche bei den Amylbromiden.

Diese Versuche wurden nach Michael und Leupold²⁾ in der Weise ausgeführt, daß mit der Flüssigkeit

¹⁾ Diese Annalen 379, 296 (1910).

²⁾ Diese Annalen 379, 304 (1910).

zur Hälfte gefüllte Glaskügelchen in einem Drahtkörbchen in dem Dampf von Flüssigkeiten, wie Wasser, Toluol, Cymol, Anilin, Nitrobenzol, Isobutylbenzoat, erhitzt wurden. Das Füllen der an einer Seite zu einer Capillare ausgezogenen Glasgefäße geschah entweder durch Erhitzen derselben und Aufsteigenlassen der Flüssigkeit beim Erkalten, oder die Flüssigkeit wurde durch eine in eine sehr feine Capillare auslaufende Pipette eingeführt. Wegen der von Michael und Leupold mitgeteilten Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von dem Durchmesser der erhitzten Alkylbromidmenge wurden die Versuche in Kügelchen von genau gleichem Durchmesser (6 mm) ausgeführt. Die Form der Kügelchen wurde so gewählt, daß diese ein kleines zylindrisches Mittelstück enthielten, so daß etwas ungleichmäßiges Füllen oder Ausdehnung beim Erhitzen keine Änderung der Oberfläche hervorrufen konnten. Das Rohr, aus dem die Kügelchen geblasen wurden, bestand aus Jenenser Glas und wurde zuerst einer peinlichen Reinigung unterworfen. Nach dem Ausspülen mit Wasser und Alkohol wurde 1 Stunde lang Dampf durch das Rohr geleitet, und dieses dann eine Woche lang mit konz. Salzsäure stehen gelassen. Nach erneutem Waschen mit destilliertem Wasser und Alkohol wurde es hierauf sorgfältig getrocknet.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, daß nach dem Erhitzen zur Bestimmung des tertiären Produktes mit Wasser ausgeschüttelt und titriert wurde, zur Bestimmung des sekundären Produktes mit überschüssiger $\frac{n}{10}$ -AgNO₃ 3 Stunden lang geschüttelt und das nicht verbrauchte Silbernitrat mit Rhodanlösung zurücktitriert wurde, was die Menge sekundäres + tertiäres Isomeres einschließlich der 0,8 Proz. Zersetzung des primären Anteils ermittelte. Die Differenz 100 — (sek. + tert. Produkt) ergab schließlich den gebildeten primären Anteil.

Primäre Isoamylbromide.*Bromid aus Fuselöl.*

Die beiden durch Sättigen mit HBr (a) sowohl wie nach Norris' Methode (b) hergestellten Bromide, die einen Gehalt von 3,6 Proz. bzw. 4 Proz. tertiären Bromids aufwiesen, zeigten nach 3 stündigem Erhitzen im Anilindampf einen Mehrgehalt an von 5,83 bzw. 3,99 Proz.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gebildete Menge tertiäres Bromid
a) 3 Stunden	0,1366 g	0,852	9,43 Proz.
b) 3 „	0,0740	0,391	7,99 „

Nach der Reindarstellung der Bromide durch Ausschütteln mit Silbernitrat traten beim Erhitzen im Anilindampf folgende Umwandlungen ein:

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gebildete Menge tertiäres Bromid
a) 3 Stunden	0,1736 g	0,364	3,17 Proz.
3 „	0,1753	0,369	3,18 „
b) 3 „	0,1944	0,334	2,60 „
3 „	0,1737	0,289	2,51 „
			Gebildete Menge sek. + tert. Bromid
a) 3 Stunden	0,2003	0,7803	5,88 = 1,9 Proz. sek.
b) 3 „	0,1850	0,6025	4,92 = 1,57 „ „

Inaktives primäres Isoamylbromid.

Es zeigte sich bei den Erhitzungsversuchen, daß dieses Isomere von einer großen Beständigkeit ist.

Nach 3 stündigem Erhitzen im Anilindampf hatte sich weder tertiäres noch sekundäres Bromid gebildet. Nahezu ebenso unverändert blieb das Bromid nach 2 stündigem Erhitzen im Nitrobenzoldampf (208°).

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm n_{10} -AgNO ₃	Gefunden
2 Stdn.	0,1324 g	0,00 [$\frac{1}{2}$ St. m. H ₂ O]	0 Proz. tert. Bromid
2 „	0,1432	0,095 [3 St. m. AgNO ₃]	1,0 „ (– 0,8 Proz.) = 0,2 Proz. sek. Bromid

Eine deutliche Umwandlung dieser beständigen Verbindung war erst nachweisbar nach 3 stündigem Erhitzen im Isobutylbenzoatdampf (237°).

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm n_{10} -AgNO ₃	Gefunden
3 Stdn.	0,1251 g	0,3431 [$\frac{1}{2}$ St. m. H ₂ O]	4,14 Proz. tert. Bromid
3 „	0,0758	0,6145 [3 St. m. AgNO ₃]	12,24 „ (– 4,14 – 0,8) = 7,30 Proz. sek. Bromid

Das sekundäre Bromid, das durch Umlagerung aus dem primären Produkt entsteht, geht bei dieser hohen Temperatur also teilweise in das tertiäre Isomere über.

Aktives Isoamylbromid.

Die Umlagerung dieses primären Produktes vollzieht sich bedeutend schneller, wie dies auch schon von Michael und Leupold¹⁾ beobachtet worden ist. Das durch Ausschütteln mit Silbernitrat gereinigte²⁾ und bei 121° siedende Bromid ergab dabei die Werte der nebenstehenden Tabelle:

Bei den beiden Versuchen: 30 Minuten langes Erhitzen mit 6 mm Durchmesser wurde bei Versuch a) sofort nach dem Erhitzen mit Wasser ausgeschüttelt und titriert, während bei Versuch b) das Kügelchen erst nach 24 Stunden analysiert wurde. Aus der Übereinstimmung beider Analysenwerte folgt, daß nach dem Erhitzen keine

¹⁾ Diese Annalen 379, 327 (1910).

²⁾ Der zur Darstellung des Bromids benutzte aktive Isoamylalkohol (Kahlbaum) ist nicht 100 prozentig, sondern enthält noch etwas inaktiven, primären Isoamylalkohol, daher muß auch das Bromid einen geringen Gehalt an inaktiven Derivat haben.

Erhitzen im Nitrobenzoldampf (208°).

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm n_{10} -AgNO ₃	Gefunden
10 Min. (d = 2 mm)	0,0780 g	0,257	5,49 Proz. tert. Bromid
10 „ (d = 6 „)	0,1506	0,769	7,71 „ „ „
30 „ (d = 2 „)	0,0699	0,291	6,30 „ „ „
30 „ (d = 6 „) a)	0,1423	0,9150	9,71 „ „ „
30 „ (d = 6 „) b)	0,1435	0,9151	9,63 „ „ „
1 Std. (d = 6 „)	0,1818	1,526	12,68 „ „ „
3 Std. (d = 6 „)	0,1698	1,655	14,72 „ „ „
5 „ (d = 6 „)	0,1564	1,805	17,44 „ „ „
7 „ (d = 6 „)	0,1505	1,870	18,76 „ „ „
7 „ (d = 6 „)	0,1206	1,85	23,12 „ sek. + tert.
		[3 St. m. AgNO ₃]	Bromid (– 18,76 – 0,8) = 3,56 Proz. sek. Bromid

wahrnehmbare Rückverwandlung stattfindet. Die Erhitzungsversuche mit Kügelchen verschiedenen Durchmessers zeigten auch hier, daß bei größerer Oberfläche die Umsetzung eine schnellere ist. Es wurde ferner gefunden, daß das gebildete tertiäre Bromid eine langsame Umwandlung in das sekundäre Produkt erfährt.

Ein mit dem aus aktivem Isoamylalkohol hergestellten Jodid, das einen Gehalt von 3,50 Proz. tertiären Jodids aufwies, unternommener Erhitzungsversuch zeigte, daß nach einstündigem Erhitzen auf 100° keine Zunahme des Gehalts an tertiärem Jodid stattfindet.

Substanz	ccm n_{10} -AgNO ₃	Gefunden
0,1672 g	0,296	3,51 Proz. tert. Jodid

Sekundäres Isoamylbromid.

Beim Erhitzen des sekundären Bromids bei der Temperatur des siedendes Wassers fand noch keine Umlagerung statt, dieselbe war aber bereits nachweisbar nach einstündigem Erhitzen im Toluoldampf (110°).

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm n_{10} -AgNO ₃	Gefunden
1 Stunde	0,0950 g	0,155	2,46 Proz. tert. Bromid

Viel schneller verlief diese Umwandlung bei Erhitzung im Cymoldampf (175°).

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
$\frac{1}{2}$ Stunde	0,1238 g	0,428	5,22 Proz. tert. Bromid
$\frac{1}{2}$ „	0,1351	8,96 [3 Stdn. m. AgNO ₃]	100,1 „ sek. + tert. Bromid = 0 Proz. prim. Bromid

Erhitzen im Anilindampf (184°) führte zu den folgenden Resultaten:

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
1 Stunde	0,1055 g	0,938	13,43} Proz. tert. Bromid
1 „	0,1167	1,026	13,28} „ „ „
3 Stdn. (2 mm)	0,1170	1,39	18,0 „ „ „
3 „ (6 „)	0,0735	1,39	28,56} „ „ „
3 „ (6 „)	0,0596	1,14	28,79} „ „ „
10 „ (6 „)	0,0669	1,45	32,87 „ „ „
10 „ (6 „)	0,0562	3,462 [3 Stdn. m. AgNO ₃]	93,04 „ sek. + tert. = 100 - 93,04 = 6,96 Proz. prim. Bromid

Die Zunahme an tertiärem Isomeren durch Umlagerung des sekundären Bromids vollzieht sich nach längerem Erhitzen bei dieser Temperatur immer langsamer, verläuft also nicht proportional der Zeit. Ein Teil des sekundären Produktes geht hierbei in das primäre Isomere über. Ein Unterschied in der Schnelligkeit bei verschiedenen großen Oberflächen konnte auch hier beobachtet werden.

Im Nitrobenzoldampf (208°) ging die Umlagerung schnell vonstatten.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
1 Stunde	0,1044 g	2,616	37,85 Proz. tert. Bromid
2 Stunden	0,1125	3,196	42,91 „ „ „
5 „	0,1250	5,327	64,37 „ „ „
10 „	0,0916	4,214	69,48 „ „ „
15 „	0,1055	4,841	69,50 „ „ „
15 „	0,1146	6,901 [3 Stdn. m. AgNO ₃]	90,96 „ sek. + tert. = 9,04 „ prim. Brom.

Nach 10 stündigem Erhitzen scheint demnach ein Grenzzustand mit etwa 69,5 Proz. Gehalt an tertiärem Bromid erreicht zu sein. Hierbei war ferner eine nicht unbedeutende Menge primäres Bromid gebildet.

Dieser Grenzzustand ist bei der Temperatur des Isobutylbenzoatdampfes (237°) schon beinahe nach einer Stunde erreicht.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
1 Stunde	0,0615 g	2,595	63,72 Proz. tert. Bromid
3 Stunden	0,0927	4,03	65,70 „ „ „
	0,0730	4,51	93,36 „ sek. + tert.
		[3 Stdn. m. AgNO ₃]	= 6,64 „ prim. Brom.
5 „	0,0916	3,99	65,82 „ tert. Bromid

Tertiäres Amylbromid.

Die Umlagerung in die isomeren Verbindungen fand bei diesem Bromid viel langsamer wie bei dem sekundären Derivat statt. Zu den Bestimmungen wurde sowohl das durch Addition von HBr an Trimethyläthylen (a) hergestellte als das aus tertiärem Amylalkahol (b) erhaltene Bromid verwendet. Wie auch erwartet wurde ergaben sich hierbei keine Verschiedenheiten.

Im Cymoldampf (175°).

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
$\frac{1}{2}$ Stunde a)	0,1393 g	9,078	98,43 Proz. tert. Bromid
$\frac{1}{2}$ „ a)	0,0946	6,166	98,45 „ „ „
$\frac{1}{2}$ „ b)	0,1099	7,130	98,0 „ „ „

Im Anilindampf (184°).

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
3 Stunden	0,1222 g	7,82	96,71 Proz. tert. Bromid
3 „	0,1591	10,54	100,1 „ sek. + tert.
		[3 Stdn. m. AgNO ₃]	= 3,29 Proz. sek. + 0 Proz. prim. Bromid

Primäres Produkt hatte sich also hier noch nicht gebildet.

Im Nitrobenzoldampf (208°).

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO ₃	Gefunden
1 Stunde	0,1411 g	6,7353	72,10 Proz. tert. Bromid ¹⁾
2 Stunden	0,1607	7,623	71,65 „ „ „
	0,1445	9,40	98,20 „ „ sek. + tert.
		[3 Stdn. m. AgNO ₃]	Bromid = 26,55 sek. + 1,8 Proz. prim. Bromid
3 „	0,1162	5,27	68,56 Proz. tert. „ (geringe Zersetzung)

Diese Versuche zeigen, daß mit der Zunahme des Prozentgehaltes an gebildetem sekundären Bromid auch die Umwandlung in das primäre Produkt erfolgt, [daß ferner der Gehalt an tertiärem Bromid sich einem Grenzzustand nähert, der bei 69 Proz. zu liegen scheint und der, als von dem sekundären Bromid ausgegangen wurde, ebenfalls erreicht wurde.

Erhitzungsversuche mit dem tertiären Bromid im Isobutylbenzoatdampf konnten nicht analysiert werden, da bei dieser Temperatur das Bromid rasch starke Zersetzung erlitt.

Newton Centre, Mass. U. S. A.

¹⁾ Die im Nitrobenzoldampf unerwartet große Zunahme der Umwandlungsgeschwindigkeit ist schwer zu erklären. Es sollen Versuche zur Aufklärung unternommen werden.

Weitere mit den Isoamylbromiden ausgeführte Umlagerungsversuche in Gefäßen mit viel freiem Raum über der erhitzten Flüssigkeit zeigten Abweichungen in den Resultaten um 0,6—2% von den in gewöhnlich halbvollen Kugeln gemachten Versuchen. Es scheint deshalb, daß der Raum über der Flüssigkeit in geringer Weise die Umlagerungsgeschwindigkeit beeinflußt.

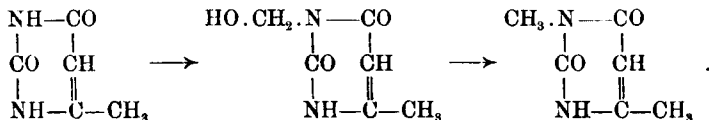
Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium
der Technischen Hochschule Hannover; von Robert Behrend.

1. Über die Kondensation von Methyluracil mit Formaldehyd;

von *Wilhelm Kircher*.¹⁾

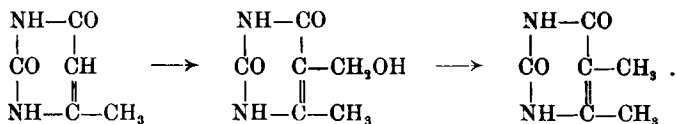
(Eingelaufen am 5. Oktober 1911.)

Bei der Methylierung des Methyluracils mit Jodmethyl und Kali entstehen 1,4- und 3,4-Dimethyluracil sowie 1,3,4-Trimethyluracil nebeneinander; die Trennung ist recht umständlich und die Ausbeute an den einzelnen Dimethyluracilen wenig befriedigend.²⁾ Es wurde daher der Versuch gemacht, durch Anlagerung von Formaldehyd an Methyluracil und Reduktion des zu erwartenden Oxy-methylmethyluracils auf einfachere Weise zu einem der beiden Dimethyluracile zu gelangen, z. B.:



Da Boehringer und Söhne³⁾ auf demselben Wege aus Harnsäure nur 7-Methylharnsäure erhielten, war anzunehmen, daß dabei ein einheitliches Dimethyluracil entstehen würde.

Nun lagert Methyluracil sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung 1 Mol. Formaldehyd an und die Methylolverbindung läßt sich leicht zu einem Dimethyluracil reduzieren. Die Anlagerung erfolgt aber nicht am Stickstoff, sondern am Kohlenstoff 5.



¹⁾ Vgl. Inaug.-Dissert. Hannover 1911.

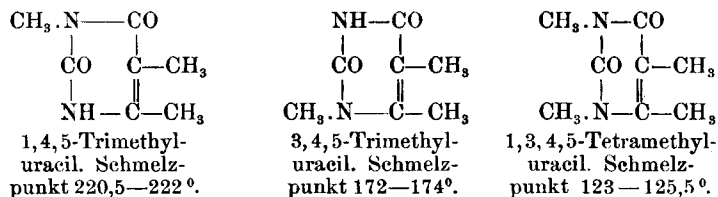
²⁾ Diese Annalen **309**, 260 (1899); **323**, 165 (1902).

³⁾ D. R. P. 102 158, 105 345, 109 665.

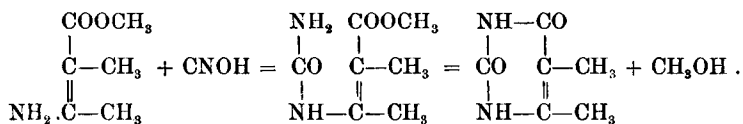
Das Reduktionsprodukt erwies sich durch seinen Schmelzpunkt und den einer Mischprobe als identisch mit dem von Schlenker¹⁾ und von Wheeler und Merriam²⁾ auf anderem Wege dargestellten *4,5-Dimethyluracil* (*Methylthymine*).

Mit Kaliumpermanganat oxydiert, lieferte der Körper Acetylarnstoff und Oxalsäure, während ein am Stickstoff methyliertes Methyluracil Methylacetylarnstoff hätte geben müssen.³⁾

Ferner entstanden bei der Methylierung mit Jodmethyl und Kali ein *Tetramethyluracil* vom Schmelzp. 123 bis 125,5° und zwei *Trimethyluracile*, welche bei 172—174° und bei 220,5—222° schmolzen. Der letzte Körper ist offenbar identisch mit dem von Bremer⁴⁾ dargestellten *1,4,5-Trimethyluracil*. Dann ist der bei 172—174° schmelzende als *3,4,5-Trimethyluracil* anzusprechen und das Tetramethyluracil kann die Methyle nur in Stellung 1, 3, 4, 5 enthalten.



Schließlich gelang es auch noch, das *4,5-Dimethyluracil* auf eine neue Art zu bereiten, aus der seine Konstitution eindeutig hervorgeht, nämlich durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in eine ätherische Lösung von α -Methyl- β -aminocrotonsäuremethylester.



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2812 (1901).

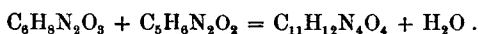
²⁾ Amer. chem. Journ. **29**, 488 (1903); Zentralbl. **1903**, I, 1309.

³⁾ Diese Annalen **309**, 271 (1899); **323**, 167 (1902); **343**, 155 (1905).

⁴⁾ Diese Annalen **378**, 191 (1911).

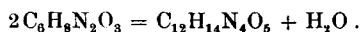
Der Körper erwies sich als identisch mit dem aus Oxymethylmethyluracil dargestellten.

Das *Oxymethylmethyluracil* wird durch längeres Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Formaldehyd vollständig in Methyluracil zurückverwandelt. Beim Erwärmen der Lösung in starker Salzsäure auf 60° entsteht ein sehr schwer lösliches Kondensationsprodukt $C_{11}H_{12}N_4O_4$, welches wahrscheinlich aus einem Mol. Oxymethylmethyluracil und einem Mol. zurückgebildeten Methyluracils unter Wasseraustritt entsteht. Jedenfalls ließ sich der Körper aus diesen beiden Stoffen durch Erwärmen mit konz. Salzsäure darstellen.



Bei der Reduktion des Oxymethylmethyluracils mit Zinn und Salzsäure entsteht er immer als Nebenprodukt.

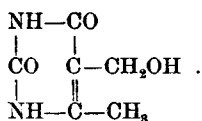
Beim Kochen von Oxymethylmethyluracil mit verdünnter Salzsäure kondensieren sich zwei Moleküle unter Wasserabspaltung.



Die Konstitution dieser Produkte ist noch nicht aufgeklärt. Ein unentwirrbares Gemisch verschiedener Kondensationsprodukte bildet sich, wenn Methyluracil und Formaldehyd mit Salzsäure erhitzt werden.

Das Verhalten des 4,5-Dimethyluracils gegen Brom ist weiter unten erörtert.

Oxymethylmethyluracil, $C_6H_8N_2O_3$,



1. *Darstellung in saurer Lösung.* 10 g Methyluracil wurden in 20 g käuflicher 40 prozentiger Formaldehydlösung, entspr. etwa 3 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. Methyluracil, und 65 ccm Wasser in der Siedehitze gelöst. Der Überschuß an Formaldehyd ist unerlässlich, da das

Methyluracil sonst teilweise unverändert bleibt. Hierauf wurden 5—6 Tropfen konz. Salzsäure zugefügt. Nach 24 stündigem Stehen hatten sich tafelförmige Krystalle abgeschieden, die abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Durch Einengen der Mutterlaugen wurden noch geringe Mengen des Produktes gewonnen, die jedoch nicht verarbeitet wurden, da eine Verunreinigung durch Methyluracil zu befürchten war. Die Ausbeute betrug bei 12 Versuchen 8—10,2, im Mittel 9,4 g, entsprechend 76,4 Proz. der theoretischen.

Der Körper ist in Alkohol und Äther schwer löslich. Aus heißem Wasser krystallisiert er in Tafeln oder in zu Warzen vereinigten Nadelchen von der Form sehr spitzwinkliger Rhomben. Die Richtung größter optischer Elastizität liegt in der Diagonale des spitzen Winkels. Die Krystalle zersetzen sich unter Braunfärbung bei 305—310°.

- I. 0,2295 g gaben 0,3869 CO₂ und 0,1108 H₂O.
 II. 0,2406 g „ 0,4070 CO₂ „ 0,1180 H₂O.
 III. 0,2126 g „ 0,3579 CO₂ „ 0,0999 H₂O.
 IV. 0,2053 g „ 30,2 ccm Stickgas bei 4° und 771,5 mm Druck.
 V. 0,2357 g „ 34,3 ccm „ „ 6° „ 766 mm „ „

	Ber. für C ₆ H ₈ N ₂ O ₃	I	II	III	IV	V
C	46,15	45,95	46,13	45,90	—	—
H	5,17	5,36	5,44	5,22	—	—
N	17,82	—	—	—	18,24	17,87

2. *Darstellung in alkalischer Lösung.* 5 g Methyluracil wurden in der gerade nötigen Menge warmer 5 prozentiger Natronlauge gelöst und 9,2 g 40 prozentiger Formalinlösung, entsprechend etwa 3 Mol. Aldehyd auf 1 Mol. Methyluracil hinzugegeben. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur schieden sich Krystalle aus, die sich beim Umrühren schnell vermehrten. Unter dem Mikroskop erschienen die Krystalle als prismatische, parallel und senkrecht zur Längsrichtung auslöschende Nadeln.

Die Ausbeute betrug 5,6—6,1 g, im Mittel 5,82 g oder 89,5 Proz. der berechneten.

Der Körper stellte das Natronsalz des Oxymethylmethyluracils dar.

- I. 0,1965 g gaben 0,2904 CO₂ und 0,0728 H₂O.
 II. 0,1946 g „ 0,2874 CO₂ „ 0,0702 H₂O.
 III. 0,2522 g „ 0,3755 CO₂ „ 0,0888 H₂O.
 IV. 0,1712 g „ 23,3 ccm Stickgas bei 14° und 765,5 mm Druck.
 V. 0,1917 g „ 24,7 ccm „ „ 6° „ 761,5 mm „ .
 VI. 0,0679 g „ 0,0264 Na₂SO₄.
 VII. 0,0672 g „ 0,0269 Na₂SO₄.
 VIII. 0,0777 g „ 0,0301 Na₂SO₄.

	Ber. für	Gef.							
	C ₆ H ₇ N ₂ O ₃ Na	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C	40,45	40,30	40,29	40,60	—	—	—	—	—
H	3,93	4,11	4,00	3,91	—	—	—	—	—
N	15,73	—	—	—	16,10	15,74	—	—	—
Na	12,92	—	—	—	—	—	12,72	13,06	12,60

Das Salz ist unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in etwa 10 Tln. siedenden Wassers. Beim Ansäuern der Lösung krystallisieren bis zu 94,3 Proz. der berechneten Menge an Oxymethylmethyluracil aus.

- I. 0,2630 g gaben 0,4434 CO₂ und 0,1247 H₂O.
 II. 0,1785 g „ 0,3016 CO₂ „ 0,0810 H₂O.
 III. 0,2031 g „ 31,0 ccm Stickgas bei 11° und 756 mm Druck.
 IV. 0,1964 g „ 29,3 ccm „ „ 10° „ 762 mm „

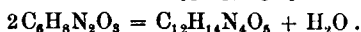
	Ber. für	Gef.			
	C ₆ H ₈ N ₂ O ₃	I	II	III	IV
C	46,15	45,97	46,08	—	—
H	5,18	5,26	5,10	—	—
N	17,82	—	—	18,10	17,91.

Zersetzung des Oxymethylmethyluracils durch Wasser.
 2 g Oxymethylmethyluracil wurden mit Wasser gekocht, bis kein Geruch nach Formaldehyd mehr zu bemerken war, wozu 5—6 Stunden erforderlich waren. Beim Erkalten schied sich Methyluracil aus, das zur Identifizierung analysiert wurde.

- I. 0,2468 g gaben 0,4354 CO₂ und 0,1139 H₂O.
 II. 0,2169 g „ 0,3769 CO₂ „ 0,0884 H₂O.
 III. 0,2170 g „ 0,3772 CO₂ „ 0,0920 H₂O.
 IV. 0,2131 g „ 38,6 ccm Stickgas bei 7° und 769 mm Druck.

	Ber. für $C_5H_6N_2O_3$	I	II	Gef. III	IV
C	47,79	48,11	47,39	47,40	—
H	4,79	5,10	4,53	4,71	—
N	22,22	—	—	—	22,19

Körper, $C_{12}H_{14}N_4O_5$,



Beim Aufkochen einer Lösung von 2 g Oxymethylmethyluracil in verdünnter Salzsäure fiel ein sehr schwer löslicher mikrokristalliner Körper aus, der mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen wurde. Das Filtrat wurde wiederum aufgekocht, bis keine Ausscheidung mehr erfolgte. Das Produkt war auch in Alkohol und Äther schwer löslich; zur Reinigung wurde es in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Es zersetzte sich bei 303—307° unter Braunfärbung. Die Ausbeute betrug 1,7 g.

- I. 0,2131 g gaben 0,3828 CO_2 und 0,0939 H_2O .
 II. 0,1906 g „ 0,3430 CO_2 „ 0,0867 H_2O .
 III. 0,1754 g „ 28,2 ccm Stickgas bei 12° und 761 mm Druck.
 IV. 0,1825 g „ 29,1 ccm „ „ 8° „ 757 mm „ .

	Ber. für $C_{12}H_{14}N_4O_5$	I	II	Gef. III	IV
C	48,98	48,94	49,08	—	—
H	4,76	4,88	5,05	—	—
N	19,05	—	—	19,19	19,17

4,5-Dimethyluracil(4-Methylthymine), $C_6H_8N_2O_2$.

Die Versuche das Oxymethylmethyluracil genau nach der von Boehringer und Söhne¹⁾ für die Reduktion der Oxymethylharnsäure gegebenen Vorschrift zu reduzieren, verliefen erfolglos, da fast nur Kondensationsprodukte entstanden. Ersatz des Zinns durch Zinnchlorür änderte daran nichts. Versuche, bei denen die kondensierend wirkende Salzsäure vermieden wurde, wie Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure, führten bei Zimmertemperatur, bei 45° und höheren Temperaturen

¹⁾ D. R. P. 102 158, 105 345, 106 503.

zum Zerfall des Oxymethylmethyluracils in seine Komponenten. Dasselbe trat beim Behandeln der wäßrigen Lösung der Oxymethylverbindung mit amalgamiertem Aluminium oder Natriumamalgam ein. Schließlich bewährte sich folgendes Verfahren:

1 Tl. Oxymethylmethyluracil wurde in 25 Tln. 36 prozentiger Salzsäure gelöst und bei 58—60° unter ständigem Rühren mit 6—7 Tln. granuliertem Zinn versetzt. Verwendung von Zinnfolie beschleunigte allerdings die Reaktion, setzte aber die Ausbeute herab. Nachdem das Zinn gelöst war, wurde die Lösung auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit 130—150 Tln. Wasser auf 1 Tl. Oxymethylverbindung aufgenommen. Hierbei blieben Zinnverbindungen und ein schwer lösliches Kondensationsprodukt zurück. Aus dem Filtrat wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff in der Wärme gefällt, das Filtrat, zuletzt auf dem Wasserbade, zur Trockne gebracht und der fast zinnfreie Rückstand durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt.

Das 4,5-Dimethyluracil löst sich in etwa 17 Tln. siedenden Wassers und krystallisiert daraus mit 1 Mol. Krystallwasser in prismatischen Blättchen, welche parallel und senkrecht zur Längsrichtung auslöschten. Bei langsamer Abscheidung bildet es lange, an den Enden zugespitzte sechseitige Prismen, die gleichfalls parallel und senkrecht zur Längsachse, der Richtung größter optischer Elastizität, auslöschten. Der Körper schmilzt bei 294—296°, bei weiterem Erhitzen zersetzt er sich unter Braunfärbung. Ein von Herrn Prof. Dr. Wheeler freundlichst zur Verfügung gestelltes Präparat von 4-Methylthymine schmolz an demselben Thermometer ebenfalls bei 294—296° (Wheeler gibt 292° an); den gleichen Schmelzpunkt zeigte auch ein Gemisch der beiden Präparate.

Aus 10 g Oxymethylmethyluracil wurden im Mittel 3,88 g wasserhaltiges Methylthymine erhalten, entsprechend 38,41 Proz. der berechneten Menge.

0,9798 g hatten nach zweistündigem Erhitzen auf 105—108°
0,1178 g, nach weiterem einstündigen Erhitzen auf 110° 0,1216 g =
12,42 Proz. an Gewicht verloren.

Berechnet für $C_6H_8N_2O_2 \cdot H_2O$: $1H_2O = 12,85$ Proz.

- I. 0,1884 g, wasserfrei, gaben 0,3587 CO_2 und 0,1059 H_2O .
II. 0,1835 g, „ „ 0,3471 CO_2 „ 0,1007 H_2O .
III. 0,1536 g, „ „ 25,3 ccm Stickgas bei 10,5° und
763 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	$C_6H_8N_2O_2$	I	II	III
C	51,42	51,92	51,58	—
H	5,71	6,24	6,09	—
N	20,00	—	—	19,81

Aus heißem Alkohol, von dem 100 ccm etwa 2 g
lösen, krystallisiert das Dimethyluracil wasserfrei. In
Äther, Benzol und Chloroform ist es sehr schwer löslich.

Wurde die Lösung von 2 g Dimethyluracil in 16 ccm
5prozentiger Natronlauge eingeengt, so krystallisierte
das Natronsalz in seidenglänzenden Nadeln. Ausbeute
an bei 110° getrockneter Substanz 1,92 g = 83,4 Proz.
der berechneten.

- I. 0,0699 g gaben 0,0305 Na_2SO_4 .
II. 0,0676 g „ 0,0290 Na_2SO_4 .

	Ber. für	Gef.	
	$C_6H_7N_2O_2Na$	I	II
Na	14,19	14,12	13,89

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, durch Salz-
säure wird das Dimethyluracil wieder abgeschieden.

- I. 0,1876 g, wasserfrei, gaben 0,3522 CO_2 und 0,1015 H_2O .
II. 0,1679 g, „ „ 0,3158 CO_2 „ 0,0870 H_2O .
III. 0,1900 g, „ „ 33,9 ccm Stickgas bei 18° und
741 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	$C_6H_8N_2O_2$	I	II	III
C	51,42	51,19	51,29	—
H	5,71	6,01	5,76	—
N	20,00	—	—	20,09

Körper, $C_{11}H_{12}N_4O_4$.

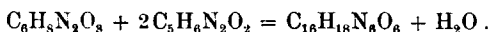
Das bei der Reduktion des Oxymethylmethyluracils
entstehende schwer lösliche Kondensationsprodukt blieb

beim Aufnehmen des Rückstandes der eingedampften Lösung gemischt mit basischen Zinnchloriden zurück. Wenn die Lösung nicht eingedampft wurde, schied es sich beim Ausfällen des Zinns mit dem Schwefelzinn ab und blieb dann beim Lösen desselben in mäßig verdünnter Salzsäure zurück. Es wurde durch mehrmaliges Lösen in 5 prozentiger Natronlauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Der Körper ist auch in kochendem Wasser fast unlöslich. Er zersetzt sich bei 302—307° unter Braunfärbung. Aus alkalischer Lösung fällt er durch Salzsäure in mikroskopischen Kryställchen, die oft Lanzettform erkennen lassen.

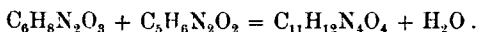
- I. 0,1977 g gaben 0,3488 CO₂ und 0,0807 H₂O.
 II. 0,1921 g „ 0,3470 CO₂ „ 0,0794 H₂O.
 III. 0,2110 g „ 0,3815 CO₂ „ 0,0900 H₂O.
 IV. 0,1823 g „ 32,7 ccm Stickgas bei 7,5° und 752 mm Druck.

	Ber. für		Gef.			
	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₄	C ₁₆ H ₁₈ N ₆ O ₆	I	II	III	IV
C	50,00	49,23	48,20	49,20	49,32	—
H	4,54	4,62	4,45	4,54	4,78	—
N	21,20	21,53	—	—	—	21,60

Die Analysen stimmen am besten auf die Formel C₁₆H₁₈N₆O₆; eine Verbindung dieser Zusammensetzung könnte durch Vereinigung von einem Mol. Oxymethylmethyluracil mit zwei durch Abspaltung von Formaldehyd gebildeten Molekülen Methyluracil unter Austritt von einem Mol. Wasser entstanden sein.



Eine annehmbare Deutung der Struktur einer derartigen Verbindung läßt sich aber nicht geben; wahrscheinlicher ist es, daß der Körper aus je einem Mol. Oxymethylmethyluracil und Methyluracil gebildet wird.



Gegen die erste Annahme spricht auch, daß man den Körper durch Erhitzen von Oxymethylmethyluracil und Methyluracil mit konz. Salzsäure erhalten kann, und daß dabei die Ausbeute, auch wenn man einen Überschuß

von Methyluracil anwendet, dem Verbrauch von nur einem Mol. entspricht, obgleich die Reaktion anscheinend sehr glatt verläuft und das Produkt fast unlöslich ist.

1,56 g ($\frac{1}{100}$ g-Mol.) Oxymethylmethyluracil und 2,52 g ($\frac{2}{100}$ g-Mol.) Methyluracil wurden in 60—70 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst. Beim Erhitzen fielen sofort mikroskopische Oktaeder aus. Nach viertelstündigem Kochen wurde die Lösung abgekühlt, das Produkt abgesaugt und mit viel heißem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 2,3 g = 86,7 Proz. der für $C_{11}H_{12}N_4O_4$ berechneten 2,64 g oder 59,0 Proz. der für $C_{16}H_{18}N_6O_6$ berechneten 3,90 g.

Die Versuche zur Aufklärung der Konstitution blieben erfolglos. Brom wirkte anscheinend weder in trockenem Zustande noch bei Gegenwart von Wasser ein, ebensowenig Salpeter-Schwefelsäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Phosphorpentoxyd. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat mußte wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers in alkalischer Lösung vorgenommen werden; erhalten wurden wenig Acetylarnstoff, Oxalsäure und Essigsäure.

Oxydation des 4,5-Dimethyluracils mit Kaliumpermanganat.

4 g Dimethyluracil wurden in 750 ccm warmen Wassers gelöst und zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung langsam unter Umrühren 4 prozentige Permanganatlösung gegeben. Verbraucht wurden 137 ccm = 5,5 g Kaliumpermanganat, berechnet für 2 At. Sauerstoff 5,4 g. Die schwach rotgefärbte Lösung wurde mit Formalin entfärbt, das Filtrat vom Braunstein mit Salzsäure genau neutralisiert und im Vakuum bei 40—50° zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit 40 ccm 95 prozentigen Alkohols ausgekocht; beim Einengen der Lösung auf 5 ccm schieden sich 0,8 g Acetylarnstoff aus, der nach einmaligem Umkrystallisieren bei 215 bis 216,5° schmolz und, mit einem Vergleichspräparat gemischt, diesen Schmelzpunkt beibehielt.

Bei weiterem Einengen der alkoholischen Lösung schieden sich noch Spuren von Acetylharnstoff aus und schließlich hinterblieb ein gelblich gefärbter Sirup, der auch im Verlaufe mehrerer Monate nicht krystallisierte. Brenztraubensäure konnte durch Phenylhydrazin nicht nachgewiesen werden, Eisenchlorid gab eine violette Färbung.

Der in Alkohol unlösliche Teil wurde aus Wasser umkrystallisiert. Oxalursäures Kali, das sich zuerst hätte abscheiden müssen, wurde nicht gefunden; durch Chlorcalcium wurden 0,56 g oxalsaures Calcium gefällt.

Bei einem zweiten Versuch wurden aus 3 g Dimethyluracil 0,7 g Acetylharnstoff vom Schmelzp. 215—216° und 0,7 g Calciumoxalat gewonnen.

Eine weitere bei 80° vorgenommene Oxydation lieferte 0,6 g Acetylharnstoff, Schmelzp. 215—216°, und 0,56 g oxalsaures Calcium. Auch bei diesen Versuchen wurde keine Oxalursäure gefunden.

Methylierung des 4,5-Dimethyluracils.

23,3 g (2 Mol.) wasserfreies Dimethyluracil wurden mit 20 ccm Wasser befeuchtet und mit einer Lösung von 4,6 g Kali in 8 ccm Wasser fein verrieben. Die Masse wurde mit 150 ccm portionsweise zugesetztem 95 prozentigem Alkohol zu einem homogenen Brei angerührt, mit 400 ccm 95 prozentigem Alkohol in einen Kolben gespült und nach Zusatz von 11,4 g Jodmethyl (1 Mol.) bis zum Verschwinden des Geruches nach Jodmethyl am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, die zurückbleibende Lösung neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde im Soxhletschen Apparate mit Chloroform extrahiert, bis der Schmelzpunkt der letzten Extrakte oberhalb 190° lag. Der ungelöste Teil hinterließ nach dem Ausziehen mit angesäuertem Wasser 8 g Dimethyluracil.

Der Chloroformauszug wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand im Soxhletapparate mit Äther extrahiert.

Nach 2 Stunden war die Hauptmenge des Tetramethyluracils in Lösung gegangen und konnte durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol auf den Schmelzp. 123—125,5° gebracht werden.

Der in Äther unlösliche Teil wurde nochmals im Soxhletapparate mit Chloroform behandelt, bis die letzten Auszüge oberhalb 190° schmolzen, wobei noch sehr geringe Mengen von Dimethyluracil zurückblieben. Aus dem zur Trockne verdampften Chloroformauszuge wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser 1,4,5-Trimethyluracil vom Schmelzp. 220,5—222° gewonnen. Die Filtrate gaben bei starkem Einengen noch etwas 1,4,5-Trimethyluracil, nach dessen Entfernung sie zur Trockne verdampft wurden. Der Rückstand wurde aus 95 prozentigem Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt des erhaltenen 3,4,5-Trimethyluracils bei 172—174° lag.

Aus 23,3 g Dimethyluracil, von dem die Hälfte als Überschuß zugesetzt war, wurden erhalten:

Tetramethyluracil . . .	1,7 g = 13,3 Proz. der theor. Ausbeute ¹⁾
1,4,5-Trimethyluracil . .	3,4 g = 26,5 „ „ „ „
3,4,5- „ . .	2,8 g = 21,9 „ „ „ „
Nicht getrenntes Gemisch	3,1 g = 24,1 „ „ „ „
	<hr/> 11,0 g = 85,8 Proz. „ „ „

1,3,4,5-Tetramethyluracil (Formel siehe Einleitung)

krystallisiert in langgestreckten, feinen, seidenglänzenden Prismen, die parallel und senkrecht zur Längsachse auslöschen, und schmilzt bei 123—125,5°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Wasser.

I. 0,1765 g gaben 0,3669 CO₂ und 0,1207 H₂O.

II. 0,2002 g „ 0,4200 CO₂ „ 0,1351 H₂O.

III. 0,2131 g „ 29,0 ccm Stickgas bei 8° u. 766,5 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂	I	II	III
C	57,14	56,69	57,21	—
H	7,14	7,59	7,49	—
N	16,66	—	—	16,58

¹⁾ Berechnet für Trimethyluracil.

1,4,5-Trimethyluracil (Formel siehe Einleitung)

krystallisiert aus heißem Wasser in schön ausgebildeten prismatischen Nadeln, die parallel und senkrecht zur Längsrichtung auslöschten. Schmelzp. 220,5—222°. In Wasser, Alkohol und Chloroform ist es ziemlich leicht, in Äther dagegen schwer löslich.

0,1795 g gaben 0,3593 CO₂ und 0,1120 H₂O.

0,1588 g „ 23,8 cem Stickgas bei 7° und 765 mm Druck.

Ber. für C₇H₁₀N₂O₂

Gef.

C	54,54	54,59
H	6,49	6,93
N	18,18	18,31

3,4,5-Trimethyluracil (Formel siehe Einleitung)

krystallisiert aus 95 prozentigem Alkohol in feinen, oft zu Warzen vereinigten, prismatischen Nadeln, deren Auslöschungsrichtung unter einem Winkel von etwa 37° gegen die Längsachse geneigt ist. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. Schmelzp. 172—174°.

I. 0,1766 g gaben 0,3494 CO₂ und 0,1049 H₂O.

II. 0,2011 g „ 0,4033 CO₂ „ 0,1231 H₂O.

III. 0,1600 g „ 24,3 cem Stickgas bei 9° u. 767 mm Druck.

Ber. für

Gef.

C₇H₁₀N₂O₂

		I	II	III
C	54,54	53,96	54,69	—
H	6,49	6,59	6,80	—
N	18,18	—	—	18,43

Synthese des 4,5-Dimethyluracils aus α-Methyl-β-amino-crotonsäureester und Cyansäure.

6,88 g Cyanursäure (entspr. 4 Mol. Cyansäure) wurden in einem kurzen Bajonettrohre erhitzt und die Cyansäuredämpfe durch einen Strom trockner Kohlensäure in eine Lösung von 5,16 g (1 Mol.) Aminomethylcrotonsäureester in etwa 30 cem über Natrium getrockneten Äthers geleitet. Die Lösung befand sich in einem unter Vermeidung jedes unnötigen Zwischenraumes an das Bajonettrohr angeschlossenen U-Rohr und wurde durch eine Kälte-

mischung gekühlt. Wenn alle Cyanursäure verschwunden war, wurde das U-Rohr fest verschlossen und einige Tage im Kältegemisch aufbewahrt. Dann wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und mit einer 10 prozentigen Lösung von 4,6 g Kaliumhydroxyd ausgekocht. Beim Ansäuern der vom Cyamelid abfiltrierten Lösung krystallisierte das 4,5-Dimethyluracil aus. Der intermediär jedenfalls entstehende Uraminomethylcrotonsäureester scheint sofort unter Abspaltung von Methylalkohol in Dimethyluracil überzugehen, da er analog dem Uraminocrotonsäureester¹⁾ leicht löslich in Äther sein sollte und sich daher in der ätherischen Lösung finden müßte.

Die Ausbeuten an Dimethyluracil betrugen 3,6—4,0 g, im Mittel 69,6 Proz. der berechneten 5,6 g. Der große Überschuß von Cyansäure (4 Mol.) erwies sich als notwendig, da sich nicht vermeiden ließ, daß ein erheblicher Teil in Cyamelid überging. Bei Anwendung von 2 Mol. Cyansäure betrug die Ausbeute im Mittel 32,2 Proz., bei Anwendung von 3 Mol. 56,4 Proz. der berechneten. Eine Steigerung auf 5 Mol. bewirkte nur noch eine Erhöhung der Ausbeute auf 72,7 Proz.

Das auf diesem Wege hergestellte 4,5-Dimethyluracil krystallisierte wie das aus Oxymethylmethyluracil bereitete aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser in prismatischen Blättchen, aus Alkohol wasserfrei. Der Schmelzpunkt lag bei 292—294°; eine Mischprobe schmolz bei 294—296°.

0,3853 g wasserhaltige Substanz hatten nach einstündigem Erhitzen auf 105° 0,0467 g, nach weiterem einstündigen Erhitzen auf 110° 0,0485 g Wasser verloren, entsprechend 12,58 Proz. statt der berechneten 12,85 Proz.

0,1796 gaben 0,3030 CO₂ und 0,1097 H₂O.

	Ber. für C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ ·H ₂ O	Gef.
C	45,57	46,01
H	6,33	6,79

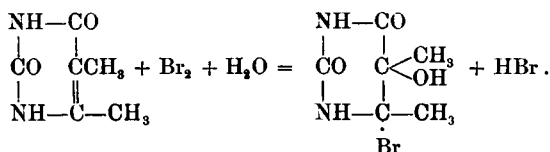
¹⁾ Diese Annalen 229, 6 (1885).

- I. 0,2033 g, wasserfrei, gaben 0,3819 CO₂ und 0,1130 H₂O.
 II. 0,1931 g, „ „ 32,1 ccm Stickgas bei 8° und 762 mm Druck.

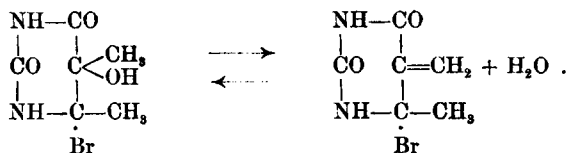
	Ber. für C ₆ H ₈ N ₂ O ₂	Gef.	
		I	II
C	51,42	51,23	—
H	5,71	6,16	—
N	20,00	—	20,13

Verhalten des 4,5-Dimethyluracils gegen Brom.

Das 4,5-Dimethyluracil verhält sich gegen Brom ganz ähnlich dem 1,4,5-Trimethyluracil, welches Bremer¹⁾ in dieser Richtung eingehend untersucht hat. Für die im folgenden gegebenen Strukturformeln gelten die von Bremer gemachten Vorbehalte. Beim Behandeln mit Bromwasser entsteht 4,5-Dimethyl-5-oxy-4-bromdihydrouracil.



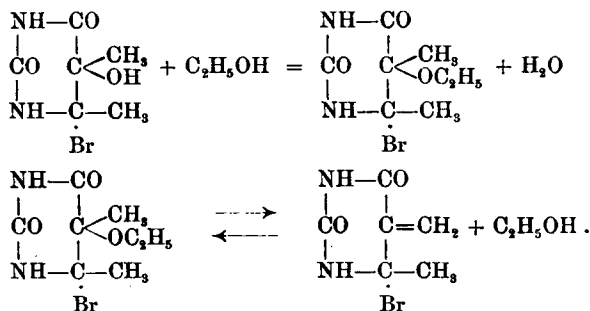
Der Körper spaltet bei 105° 1 Mol. Wasser ab unter Bildung von 5-Methylen-4-methyl-4-bromdihydrouracil; beim Umkrystallisieren aus Wasser wird das Dimethylbromoxydihydrouracil zurückgebildet.



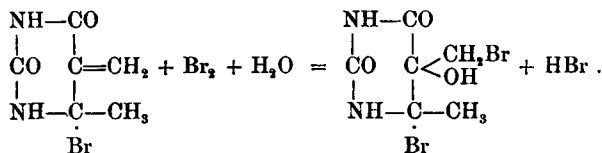
Beim Erhitzen mit Alkohol findet diese Wasserabspaltung abweichend von den Beobachtungen Bremers an dem analogen Trimethyluracil nicht statt, vielmehr bildet sich durch Austausch von Hydroxyl gegen Äthoxyl 4,5-Dimethyl-5-äthoxy-4-bromdihydrouracil, welches erst beim Erhitzen auf 105° in den ungesättigten Körper über-

¹⁾ Diese Annalen 378, 200 (1911).

geht. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wird dieser in die Äthoxyverbindung zurückverwandelt.



Daß der Alkohol nicht etwa als Krystallalkohol gebunden ist, ergibt sich daraus, daß die Äthoxylverbindung von Bromwasser nicht angegriffen wird, während der ungesättigte Körper sofort wieder unterbromige Säure anlagert.

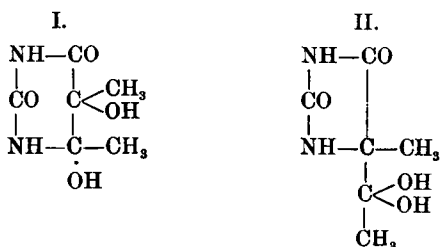


Das hierbei entstehende *4-Methyl-5-oxy-4-brom-5-brom-methyldihydrouracil* wird auch direkt aus dem Dimethyluracil durch Einwirkung von trockenem Brom und darauf folgende Behandlung mit Wasser gewonnen.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte dieser Körper keine Äthoxylverbindung, auch konnte er nicht wie das analoge Trimethylderivat Bremers durch Erhitzen auf 105—110° in eine ungesättigte Verbindung übergeführt werden, da gleichzeitig tiefer greifende Zersetzung eintrat.

In dem Dimethylbromoxydihydrouracil läßt sich durch Behandeln mit Kalilauge das Brom durch Hydroxyl ersetzen. Das Produkt verhält sich genau wie die von Bremer dargestellte dreifach methylierte Verbindung; ob es als *4,5-Dimethyl-4,5-dioxydihydrouracil* (Formel I)

oder als *C-Methylacetylhydantoin* (Formel II) aufzufassen ist, läßt sich daher auch in diesem Falle nicht sicher entscheiden.



4,5-Dimethyl-5-oxy-4-bromdihydrouracil, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{Br}$.

3 g fein gepulvertes 4,5-Dimethyluracil wurden in der zehnfachen Menge Wasser suspendiert und etwas mehr als die berechneten 3,4 g Brom unter gutem Umrühren zugesetzt, bis die gelbrote Färbung auch nach längerem Stehen blieb. Die vorübergehend entstehende voluminöse Masse verwandelte sich bald in ein schweres Krystallpulver. Das Gemisch wurde nun auf dem Wasserbade erhitzt und mit einigen Tropfen Brom versetzt. Nachdem die Flüssigkeit wasserhell geworden und abgekühlt war, wurden die Krystalle abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 4,5 g = 88,75 Proz. der berechneten. Die Substanz schmolz unter Zersetzung bei 226—227°, nachdem bereits bei 220° Sintern eingetreten war. Bei allen hier beschriebenen Bromderivaten ist der Schmelzpunkt nicht scharf und von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig, da entweder Wasserabspaltung oder Zersetzung eintritt. Das Bromoxydimethyldihydrouracil krystallisiert aus Wasser in rhombisch begrenzten Krystallen. In Alkalien und Ammoniak ist es leicht löslich. Nach dem Aufkochen der alkalischen Lösung und Ansäuern kann das Brom durch Silbernitrat vollständig gefällt werden (Analysen VI und VII). Die Analysen IV und V wurden nach Carius ausgeführt.

I.	0,2104 g	gaben	0,2351 CO ₂	und	0,0761 H ₂ O.
II.	0,1565 g	„	0,1770 CO ₂	„	0,0591 H ₂ O.
III.	0,2189 g	„	22,4 ccm Stickgas	bei 14° u. 757 mm Druck.	
IV.	0,1745 g	„	0,1372 AgBr.		
V.	0,1942 g	„	0,1533 AgBr.		
VI.	0,2011 g	„	0,1581 AgBr.		
VII.	0,1873 g	„	0,1476 AgBr.		

	Ber. für	Gef.						
	C ₈ H ₉ N ₂ O ₃ Br	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	30,38	30,47	30,84	—	—	—	—	—
H	3,79	4,01	4,17	—	—	—	—	—
N	11,81	—	—	11,99	—	—	—	—
Br	33,76	—	—	—	33,47	33,66	33,43	33,55

4,5-Dimethyl-5-äthoxy-4-bromdihydrouracil, C₈H₁₃N₂O₃Br.

2 g Bromoxydimethyldihydrouracil wurden mit 25 ccm absolutem Alkohol einige Zeit gekocht. Nach mäßigem Einengen bei Zimmertemperatur krystallisierten feine Nadeln aus, die mit Alkohol gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet wurden. Der Körper sinterte bei 160° und schmolz bei 225—226° unter Zersetzung. Ausbeute 1,7 g = 77,2 Proz. der berechneten.

I.	0,1327 g	gaben	0,1773 CO ₂	und	0,0605 H ₂ O.
II.	0,2300 g	„	0,3037 CO ₂	„	0,1076 H ₂ O.
III.	0,1882 g	„	17,15 ccm Stickgas	bei 16° u. 763 mm Druck.	
IV.	0,1547 g	„	0,1101 AgBr.		
V.	0,1664 g	„	0,1177 AgBr.		
VI.	0,2216 g	„	0,1574 AgBr.		

	Ber. für	Gef.					
	C ₈ H ₁₃ N ₂ O ₃ Br	I	II	III	IV	V	VI
C	36,26	36,44	36,01	—	—	—	—
H	4,90	5,04	5,19	—	—	—	—
N	10,56	—	—	10,66	—	—	—
Br	30,18	—	—	—	30,30	30,12	30,47

Bromwasser wurde durch den Körper nicht entfärbt.

5-Methylen-4-methyl-4-bromdihydrouracil, C₈H₇N₂O₂Br.

Bromoxydimethyldihydrouracil wurde im Trockenschrank zuerst auf 95°, dann allmählich auf 105° erhitzt, bis keine nennenswerte Gewichtsabnahme mehr erfolgte.

- I. 1,5100 g hatten nach dreistündigem Erhitzen auf 98° bis 103° 0,1176 g, nach weiterem einstündigen Erhitzen auf 103—105° 0,1192 g = 7,9 Proz. an Gewicht verloren.
- II. 1,4732 g hatten nach zweistündigem Erhitzen auf 98° bis 103° 0,1053 g, nach weiterem einstündigen Erhitzen auf 103—105° 0,1116 g = 7,6 Proz. an Gewicht verloren.
- III. 1,7794 g hatten nach zweistündigem Erhitzen auf 95° bis 105° 0,1225 g, nach weiterem einstündigen Erhitzen auf 105—108° 0,1305 g = 7,3 Proz. an Gewicht verloren.

Ber. für $C_6H_9N_2O_3Br : 1 H_2O = 7,59$ Proz.

- I. 0,2311 g, bei 105° getrocknet, gaben 0,1975 AgBr.
 II. 0,2011 g „ 105° „ „ 0,1731 AgBr.

	Ber. für		I	II
	$C_6H_7N_2O_2Br$			
Br	36,52		36,81	36,59

Die Brombestimmungen wurden durch Lösen der Substanz in Ammoniak und Fällern mit Silbernitrat ausgeführt.

Beim Umkrystallisieren aus Wasser wurde durch Wasseraufnahme das 4,5-Dimethyl-5-oxy-4-bromdihydrouracil zurückgebildet.

Das 5-Methylen-4-methyl-4-bromdihydrouracil entsteht auch durch Abspaltung von Alkohol aus dem Bromäthoxydimethyldihydrouracil beim Erhitzen auf 105°.

- I. 1,3115 g hatten nach zweistündigem Erhitzen auf 105° 0,2300 g, nach weiterem einhalbstündigen Erhitzen 0,2335 g = 17,8 Proz. an Gewicht verloren.
- II. 0,6248 g hatten nach einstündigem Erhitzen auf 105° 0,1007 g, nach weiterem einhalbstündigen Erhitzen 0,1100 g = 17,6 Proz. an Gewicht verloren.

Ber. für $C_8H_{13}N_2O_3Br : C_2H_5OH = 17,3$ Proz.

Die bei 105° getrocknete Substanz entfärbte Bromwasser sofort. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurde durch Alkoholaufnahme das gegen Bromwasser beständige Bromäthoxydimethyldihydrouracil wieder gewonnen.

4-Methyl-5-oxy-4-brom-5-brommethyldihydrouracil,



1 g Methylenmethylbromdihydrouracil wurde in derselben Weise bromiert wie das Dimethyluracil.

Die Ausbeute betrug 1,32 g = 91,66 Proz. der berechneten. Die aus heißem Wasser erhaltenen rhombisch begrenzten Krystalle schmolzen unter Zersetzung bei 165—167°.

- I. 0,1946 g gaben 0,1565 CO₂ und 0,0520 H₂O.
 II. 0,2784 g „ 20,3 ccm Stickgas bei 14° u. 764 mm Druck.
 III. 0,1713 g „ 0,2053 AgBr.
 IV. 0,1800 g „ 0,2156 AgBr.
 V. 0,2211 g „ 0,2621 AgBr.

	Ber. für	Gef.				
	C ₆ H ₈ N ₂ O ₃ Br ₂	I	II	III	IV	V
C	22,46	21,93	—	—	—	—
H	2,59	2,96	—	—	—	—
N	8,86	—	8,63	—	—	—
Br	50,63	—	—	50,98	50,95	50,44

Bei Analyse III wurde das Brom nach Carius bestimmt, bei IV und V durch Zerlegung der Substanz durch Ammoniak.

Zur Darstellung des 4-Methyl-5-oxy-4-brom-5-brom-methyl-dihydrouracils aus Dimethyluracil wurden 2 g der wasserfreien Verbindung fein gepulvert und mit überschüssigem trockenem Brom gut durchgerührt; die Reaktion trat unter Erwärmung sofort ein. Dann wurde das überschüssige Brom auf dem Wasserbade so weit wie möglich vertrieben und die zähe, beim Erkalten erhärtende, gelbrote Masse mit etwa 40 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, bis die überstehende Lösung farblos geworden war. Nach dem Erkalten wurden die farblosen Krystalle mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Der Körper schmolz unter Zersetzung bei 165—167°; ebenso verhielt sich ein Gemisch mit der vorher beschriebenen Substanz.

0,1674 g gaben 0,2004 AgBr = 50,89 Proz. Br.

Ber. für C₆H₈N₂O₃Br₂ = 50,63 Proz.

4,5-Dimethyl-4,5-dioxydihydrouracil

oder *C-Methylacetylhydantoin*, C₆H₁₀N₂O₄·H₂O.

5 g Bromoxydimethyl-dihydrouracil wurden mit 25 ccm Wasser aufgeschlemmt und eine 5 prozentige Lösung von

etwa $\frac{2}{5}$ der für 1 Mol. berechneten 1,16 g Kaliumhydroxyd tropfenweise unter guter Kühlung und stetem Umrühren hinzugefügt. Nach dem Absitzen wurde die Lösung durch ein Filter abdekantiert, der Rückstand wieder mit 25 ccm Wasser und $\frac{2}{5}$ der Kalilauge behandelt. Der ungelöste Rest ging nach Zusatz von 10 ccm Wasser und des letzten Fünftels der Lauge fast völlig in Lösung. Die vereinigten Filtrate wurden zur Vermeidung einer möglichen Umlagerung¹⁾ ganz schwach mit Essigsäure angesäuert und im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der gepulverte Rückstand wurde mit der zur Lösung der berechneten 2,48 g Bromkalium nötigen Menge Wasser (etwa 4,5 ccm) angerührt. Nach dem Absaugen wurde der ungelöste Teil mit kaltem Wasser aufgenommen. Beim Eindunsten der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure schieden sich große wasserhelle Krystalle aus, die mit Wasser abgespült und nochmals aus kaltem, schwach essigsauerm Wasser umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 1,1 g = 27,13 Proz. der berechneten. Das Dimethyldioxydihydrouracil krystallisiert mit 1 Mol. Wasser; im Schmelzpunktsröhrchen sintert es bei 98° und schmilzt bei 168,5—169,5° unter Zersetzung.

Beim Erhitzen im Trockenschrank auf 96—98° verliert der Körper das Krystallwasser ohne zu schmelzen, bei längerem Erhitzen auf 106—108° gibt er noch ein Mol. Wasser ab und geht in einen hellen Sirup über.

- I. 0,1930 g gaben 0,2659 CO₂ und 0,1140 H₂O.
 II. 0,2033 g „ 0,2806 CO₂ „ 0,1210 H₂O.
 III. 0,1413 g „ 17,6 ccm Stickgas bei 12° u. 768 mm Druck.
 IV. 0,2286 g verloren bei 96—98° 0,0222 H₂O.
 V. 0,2286 g „ „ 106—108° 0,0425 H₂O.

	Ber. für	Gef.			
	C ₆ H ₁₀ N ₂ O ₄ ·H ₂ O	I	II	III	IV
C	37,50	37,57	37,64	—	—
H	6,25	6,56	6,61	—	—
N	14,58	—	—	14,94	—
H ₂ O	9,38	—	—	—	9,71
2H ₂ O	18,75	—	—	—	18,59

¹⁾ Vgl. diese Annalen 378, 190 (1909).

Beim Eindampfen der durch Zusatz von Ammoniak stets schwach alkalisch gehaltenen Lösung auf dem Wasserbade hinterblieb ein farbloser Sirup, aus dem aber bald das unveränderte Dimethyldioxydihydrouracil auskrystallisierte. Eine Umlagerung hatte demnach nicht stattgefunden und dieser Befund spricht zugunsten der Auffassung, daß bereits ein Hydantoinderivat vorliegt.¹⁾

II. Über Alkylderivate des Methyluracils;

von Oskar Bückendorff.²⁾

4-Methyl-1-äthyluracil (β -Äthylmethyluracil), *4-Methyl-3-äthyluracil* (α -Äthylmethyluracil) und *4-Methyl-1,3-diäthyluracil*.

Die Äthylierung des Methyluracils erfolgte durch Erhitzen von Kaliummethyluracil mit Bromäthyl in wäßrig-alkoholischer Lösung nach der von Hoebel³⁾ gegebenen Vorschrift. Dem Rückstande der zur Trockne gebrachten Lösung wurden die Äthylderivate durch Extraktion mit Chloroform im Soxhletapparate entzogen, wobei Bromkalium und das unveränderte Methyluracil zurückblieb. Aus dem Trockenrückstande des Chloroformauszuges wurde durch Extraktion mit Äther das Diäthylmethyluracil gewonnen und der ungelöste Teil durch abwechselnde Krystallisation aus Alkohol und Wasser in α - und β -Äthylmethyluracil zerlegt. Es erwies sich als zweckmäßig, zur Extraktion nicht, wie Hoebel vorschreibt, feingepulverte Substanz, sondern etwa bohnen-große Stücke anzuwenden, um Verstopfungen des Apparates

¹⁾ Vgl. diese Annalen 378, 190 (1909).

²⁾ Vgl. Inauguraldissertation Hannover 1911.

³⁾ Diese Annalen 353, 242 (1907).

vorzubeugen. Zur Trennung der Monoäthylderivate erwiesen sich folgende Mengenverhältnisse als zweckmäßig.

33 g Rohprodukt wurden aus 500 ccm 95 prozentigem Alkohol umkrystallisiert; erhalten 7 g α -Äthylmethyluracil A, Schmelzp. 190—196°, welche aus 140 ccm 95 prozentigem Alkohol umkrystallisiert 5,7 g reines α -Äthylmethyluracil A₁ (Schmelzp. 194—196°) lieferten.

Lauge von A zur Trockne gebracht; Rückstand, 25 g, aus 220 ccm Wasser umkrystallisiert, gab 13 g β -Äthylmethyluracil B (Schmelzp. 192—195°) und durch nochmalige Krystallisation aus 75 ccm Wasser 6,8 g reines β -Äthylmethyluracil B₁ (Schmelzp. 194—196°).

Der Trockenrückstand der Lauge von B (11 g) gab, aus 100 ccm 95 prozentigem Alkohol umkrystallisiert, 2,1 g α -Äthylmethyluracil A₂ (Schmelzpunkt 191—196°), welche, aus der Lauge von A₁ umkrystallisiert, 1,6 g reines α -Äthylmethyluracil A₃ lieferten.

Die Lauge von A₂ hinterließ 6,5 g, aus der durch Krystallisation aus 60 ccm Wasser 1 g rohes β -Äthylmethyluracil B₂ (Schmelzp. 191—194°) und durch nochmaliges Krystallisieren aus der Lauge von B₁ 0,6 g reines β -Äthylmethyluracil B₃ gewonnen wurden.

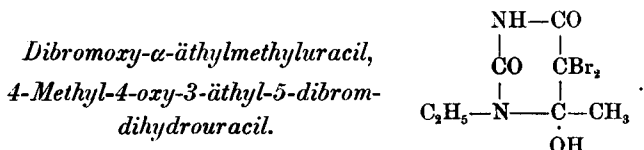
Die Trockenrückstände der Laugen von A₃, B₂ und B₃ wurden bei einer weiteren Darstellung dem rohen Alkylierungsprodukte zugesetzt.

Aus 84 g Methyluracil, von dem die Hälfte als Überschuß zugesetzt war, wurden im Durchschnitt 5,3 g reines α -, 5,4 g reines β -Äthylmethyluracil und 1,3 g öliges Diäthylmethyluracil erhalten. Außerdem wurden etwa 40 g Methyluracil zurückgewonnen.

Das Diäthylmethyluracil konnte zuerst auf keine Weise zum Krystallisieren gebracht werden. Denselben Mißerfolg hatte auch Hoebel, während Hoffmann¹⁾ den Körper als krystallinisch beschreibt. Erst später fand sich in dem rohen β -Propylmethyluracil, welches sich

¹⁾ Diese Annalen 253, 65 (1889).

aus einem öligen Präparate von Dipropylmethyluracil abgeschieden hatte, ein geeignetes Impfmateriel, welches das Öl zum fast vollständigen Erstarren brachte. Die Krystalle wurden mit wenig Äther verrieben und nach dem Absaugen einmal aus Äther und dann aus Ligroin umkrystallisiert. Sie schmolzen jetzt bei 52—54°, während Hoffmann 52—53° fand.

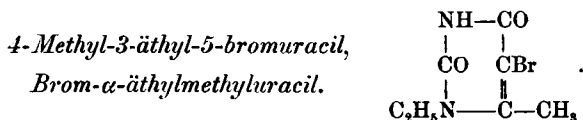


1 g α -Äthylmethyluracil wurde in 5 ccm Wasser suspendiert und unter Umrühren Brom zugesetzt, bis die rote Farbe nach längerem Stehen nicht mehr verschwand. Das feinkrystallinische Pulver wurde mit kaltem Wasser, in dem es schwer löslich war, gewaschen. In Alkohol löste es sich nicht auf. Es schmolz unscharf bei 160° und zersetzte sich bei 170°. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 79 Proz. der berechneten.

I. 0,3060 g gaben nach Lösen in warmem 10prozentigem Ammoniak und Füllen der angesäuerten Lösung mit AgNO_3 0,3479 AgBr.

II. 0,2051 g gaben nach Carius 0,2332 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{Br}_2$	I	II
Br	48,44	48,38	48,39



1,3 g Dibromoxy- α -äthylmethyluracil wurden mit 10 ccm 95prozentigem Alkohol am Rückflußkühler erhitzt. Die anfangs farblose Lösung wurde nach kurzer Zeit tiefgelb und nach mehrstündigem Kochen unter Auftreten eines deutlichen Geruches nach Aldehyd und Abscheidung von Krystallen wieder farblos. Der mit Al-

kohol ausgedeckte Niederschlag war sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, er schmolz bei 234—236° unter Dunkelfärbung. Beim Erwärmen mit Ammoniak gab er kein Brom ab. Die Ausbeute betrug 0,9 g = 97,8 Proz. der berechneten.

0,2532 g gaben 0,2047 AgBr.

	Ber. für $C_7H_9N_2O_2Br$	Gef.
Br	34,30	34,40

4-Methyl-5-amino-3-äthyluracil (*Amino- α -äthylmethyluracil*).

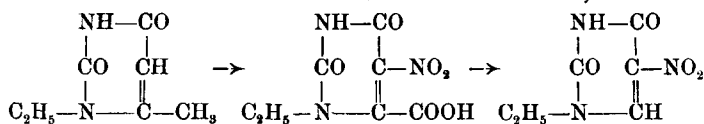
2 g Brom- α -äthylmethyluracil wurden mit 10 ccm 25 prozentigem Ammoniakwasser 4 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Aus dem Trockenrückstande des Rohrinhalts wurden durch zweimaliges Umkrystallisieren aus 95 prozentigem Alkohol 0,3 g Amino- α -äthylmethyluracil in bräunlichen Krystallen erhalten, die bei 231° sinterten und 234—236° schmolzen. Der Körper war frei von Bromammonium und löste sich im Gegensatz zum Brom-äthylmethyluracil äußerst leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol.

Ein Gemisch mit dem gleichfalls bei 234—236° schmelzenden Bromäthylmethyluracil verflüssigte sich bei 212—218°.

0,0859 g gaben 18,25 ccm Stickgas bei 15° und 760 mm Druck.

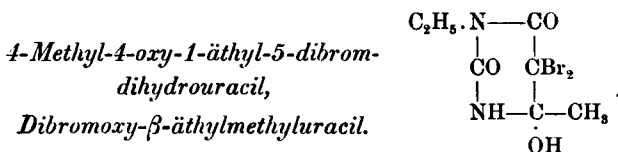
	Ber. für $C_7H_{11}N_3O_2$	Gef.
N	24,85	24,76

3-Äthyl-5-nitrouracil (*Nitro- α -äthyluracil*).



2 g α -Äthylmethyluracil wurden mit einem Gemisch von 3,6 ccm konz. Schwefelsäure und 7 ccm roher Salpetersäure, spez. Gew. 1,4, die mit Stickoxyden gesättigt war, auf dem Wasserbade erwärmt. Die alsbald erfolgende stürmische Entwicklung roter Dämpfe wurde durch gelinde Kühlung gemäßigt. Nach Beendigung der

Reaktion wurde die Flüssigkeit in 13 ccm Wasser gegossen, mit festem Ätzkali unter Kühlung neutralisiert und mit dem sechsfachen Volum 95 prozentigen Alkohols durchgeschüttelt. Der Niederschlag von Salpeter und Kaliumsulfat, der sich als frei von organischer Substanz erwies, wurde abgesaugt, das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst; da eine Krystallisation von äthyl-nitrouracilcarbonsaurem Kali nicht erfolgte, wurde die Lösung mit 2 ccm konz. Salzsäure versetzt und im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung nach Entfernung von etwas Chlorkalium im Vakuum vom Alkohol befreit. Es hinterblieben 2 g eines gelblichen Sirups, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war; um etwa vorhandene Äthylnitrouracilcarbonsäure in α -Äthylnitrouracil zu verwandeln, wurde die Masse eine halbe Stunde auf 130—140° erhitzt und dann in heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisierten braune Nadeln vom Schmelzp. 194—195°, die, aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, farblos wurden, ohne den Schmelzpunkt zu ändern. Durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe wurde die Identität mit dem von Lehmann¹⁾ aus Kaliumnitrouracil und Bromäthyl dargestellten Äthylnitrouracil erwiesen.



Der Körper wurde wie das analoge Derivat des α -Äthylmethyluracils aus β -Äthylmethyluracil und Bromwasser als feinkrystallinisches, gelbliches Pulver erhalten, das in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer löslich

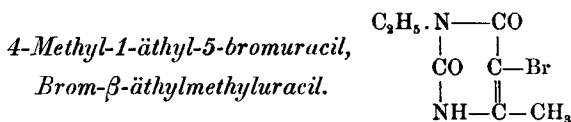
¹⁾ Diese Annalen 253, 84 (1889).

war, bei 160° unscharf schmolz und sich bei 170° zersetzte. Die Ausbeute betrug 88 Proz. der berechneten.

I. 0,2772 g gaben nach Lösen in 10 prozentigem Ammoniakwasser und Fällen der angesäuerten Lösung mit AgNO₃ 0,3158 g AgBr.

II. 0,2017 g gaben nach Carius 0,2287 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₃ Br ₂	I	II
Br	48,44	48,48	48,25

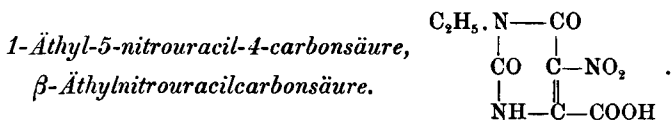


4 g Dibromoxy-β-äthylmethyluracil wurden mit 30 ccm 95 prozentigem Alkohol am Rückflußkühler gekocht, bis die zuerst rotbraune Lösung farblos geworden war. Beim Erkalten schieden sich schwach gelbgefärbte Nadelchen aus, deren Schmelzp. 203—206° sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol nicht änderte. Die Ausbeute, einschließlich der aus der Mutterlauge gewonnenen Menge, betrug 2,2 g. Der Körper war im Gegensatze zu der α-Verbindung in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich. An Ammoniak gab er kein Brom ab.

0,2058 g gaben 0,1650 AgBr, entsprechend 34,12 Proz. Br; ber. für C₇H₉N₂O₃Br: 34,30 Proz.

4-Methyl-5-amino-1-äthyluracil, Amino-β-äthylmethyluracil, wurde wie die analoge α-Verbindung dargestellt. Das Produkt wurde zuerst aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Erhalten wurden aus 2 g Brom-β-äthylmethyluracil 0,4 g in glänzenden hellgelben Krystallen, die bei 203—205° schmolzen. Ein Gemisch mit dem bei 203—206° schmelzenden Ausgangsmaterial schmolz bereits bei 172—178°.

0,1058 g gaben 22,3 ccm Stickgas bei 14° und 760 mm Druck, entsprechend 24,69 Proz. N; ber. für C₇H₁₁N₃O₂: 24,85 Proz.



Die Säure wurde nach der von Behrend und Thurm¹⁾ für die Darstellung der β-Methylnitrouracilcarbonsäure gegebenen Vorschrift bereitet, nachdem Versuche, sie in Form des neutralen oder sauren Kalisalzes abzuscheiden, fehlgeschlagen waren.

6 g β-Äthylmethyluracil wurden mit einem Gemisch von 11 ccm konz. Schwefelsäure und 23 ccm grüner rauchender Salpetersäure (rohe Säure, spez. Gew. 1,4, mit Stickoxyden gesättigt und mit $\frac{1}{3}$ Vol. Wasser verdünnt) übergossen. Die dunkelgrüne Lösung wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis lebhafte Entwicklung roter Dämpfe erfolgte, nach beendeter Reaktion mit 23 ccm Wasser verdünnt und auf Eis gestellt. Nach 5 Stunden wurden die Krystalle von Äthylnitrouracilcarbonsäure abgesaugt, scharf abgepreßt und aus etwa 30 ccm siedenden Wassers umkrystallisiert; ein schwer löslicher Rückstand wurde abfiltriert. Die Ausbeute betrug 4,2 g = 43,6 Proz. der berechneten. Im Schmelzpunktsröhrchen schmolz die Säure bei 189° unter Zersetzung. Bei 100° verlor sie 1 Mol. Krystallwasser, bei längerem Erhitzen auf 140—150° wurde 1 Mol. Kohlensäure unter Bildung von β-Äthylnitrouracil abgespalten.

I.	0,2108 g	verloren bei 100°	0,0150 g.
II.	0,3220 g	„ „ 100°	0,0232 g.
III.	0,3275 g	„ „ 150°	0,0817 g.

Ber. für		Gef.		
$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$		I	II	III
H_2O	7,29	7,12	7,21	—
$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	25,10	—	—	24,95

Körper $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5$.

Von der beim Lösen der rohen Äthylnitrouracilcarbonsäure in heißem Wasser zurückbleibenden Substanz

¹⁾ Diese Annalen 323, 171 (1902).

wurden 0,45 g erhalten, die aus sehr viel siedendem Wasser in feinen gelblichen Nadeln krystallisierten. Der Körper begann bei 180° braune Dämpfe zu entwickeln, bei 220° war er völlig zersetzt und geschmolzen; er löste sich sehr leicht in verdünnter Natronlauge, wurde aber durch Salzsäure nicht wieder abgeschieden.

0,2197 g gaben 0,2978 CO₂ und 0,0466 H₂O.

0,1057 g „ 22,25 cem Stickgas bei 13° und 760 mm Druck.

	Ber. für C ₇ H ₈ N ₄ O ₅	Gef.
C	37,17	36,97
H	2,67	2,36
N	24,78	25,00

Offenbar liegt ein Homologes der von Behrend¹⁾ und Köhler²⁾ unter gleichen Umständen aus Methyluracil erhaltenen Verbindung C₅H₂N₄O₅ und der von Behrend und Thurm³⁾ aus β-Dimethyluracil dargestellten Verbindung C₆H₄N₄O₅ vor.

1-Äthyl-5-nitrouracil. (β-Äthylnitrouracil.)

Aus 1,8 g β-Äthylnitrouracilcarbonsäure wurden durch halbstündiges Erhitzen auf 140—150° und Umkrystallisieren aus Wasser 1,15 g = 85,3 Proz der berechneten Menge an Äthylnitrouracil in goldgelben, bei 159—161° schmelzenden Krystallen gewonnen.

0,2359 g gaben 46,25 cem Stickgas bei 13° und 757 mm Druck, entsprechend 22,98 Proz. N; ber. für C₈H₇N₅O₄: 22,70 Proz.

1-Äthyl-5-aminouracil. (β-Äthylaminouracil.)

4 g β-Äthylnitrouracil wurden in 160 cem heißen, schwach ammoniakalischen Wassers gelöst und 4 g amalgamierter Aluminiumgrieß zugesetzt. Nach einstündigem Kochen wurden nochmals 4 g Aluminiumgrieß zugegeben und 2 Stunden gekocht. Dann wurde die Lösung, die ihre gelbe Farbe nicht merklich verändert hatte, heiß filtriert, zur Trockne verdampft, und das zurückbleibende

¹⁾ Diese Annalen **229**, 33 (1885).

²⁾ Diese Annalen **236**, 50 (1886).

³⁾ Diese Annalen **323**, 134 (1902).

Äthylaminouracil zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Das in Wasser sehr leicht lösliche Produkt war schwach gelb gefärbt, begann bei 169° zu sintern und schmolz bei 171—172°. Ausbeute 1 g.

0,1019 g gaben 23,50 ccm Stickgas bei 14° und 772 mm Druck, entsprechend 27,44 Proz. N; ber. für $C_6H_9N_3O_2$: 27,09 Proz.

Die mit Kaliumcyanat versetzte wäßrige Lösung des Äthylaminouracils schied beim Ansäuern sofort β -Äthylhydroxyxanthin¹⁾ in farblosen Nadelchen ab, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, sich oberhalb 300° bräunten.

4-Methyl-3-propyluracil (α -Propylmethyluracil) und 4-Methyl-1-propyluracil (β -Propylmethyluracil).

84 g Methyluracil wurden wie bei der Darstellung der Äthylderivate mit 20 g Kali und 58 g Propyljodid in wäßrigem Alkohol erhitzt. Die Trennung der Produkte wurde ebenfalls wie die der Äthylderivate durchgeführt, nur wurden zur Trennung der Monopropylderivate geringere Mengen Alkohol (80—90 ccm auf 10 g Gemisch) und größere Mengen Wasser (180—190 ccm auf 10 g Gemisch) verwendet.

Das Dipropylmethyluracil konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden.

Das aus Alkohol rein gewonnene 4-Methyl-3-propyluracil schmolz bei 170—172°; das aus Wasser rein erhaltene 4-Methyl-1-propyluracil bei 184°.

I. 0,1007 g der α -Verbindung, Schmelzp. 170—172°, gaben 14,25 ccm Stickgas bei 13° und 760 mm Druck.

II. 0,1030 g der β -Verbindung, Schmelzp. 184°, gaben 14,90 ccm Stickgas bei 16° und 765 mm Druck.

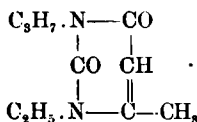
	Ber. für	Gef.	
	$C_8H_{12}N_2O_2$	I	II
N	16,66	16,76	16,90

Zur Ermittlung der Konstitution wurden die Propylmethyluracile methyliert und äthyliert und die Trialkyluracile mit den durch Propylierung der Äthylmethyl-

¹⁾ Diese Annalen 229, 40 (1885); 253, 85 (1889).

und Dimethyluracile von bekannter Struktur erhaltenen Körpern verglichen.

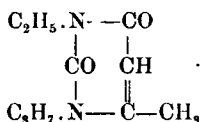
4-Methyl-3-äthyl-1-propyluracil,
 α -Äthyl- β -propylmethyluracil.



I. Aus 4-Methyl-3-äthyluracil. 2 g α -Äthylmethyluracil (1 Mol.) wurden mit 30 ccm absolutem Alkohol, 4,4 g Propyljodid (2 Mol.) und 1,46 g Kali (2 Mol.), das in vier Portionen zugesetzt wurde, 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die mit einigen Tropfen Salzsäure neutralisierte Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Dem gepulverten Rückstande wurden durch Äther 1,5 g eines zähflüssigen, beim Reiben erstarrenden Öles entzogen. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Äther wurden 0,45 g farblose Krystalle erhalten, die ihren Schmelzpunkt, 63—65°, bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderten.

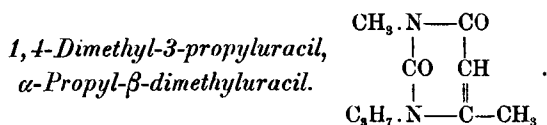
II. Aus 4-Methyl-1-propyluracil. 1 g β -Propylmethyluracil (Schmelzp. 184°) wurde durch Kochen mit 15 ccm absolutem Alkohol, 1,3 g Bromäthyl und 0,67 g Kali, wie beim vorigen Versuche beschrieben, äthyliert. Der Rückstand des Ätherauszuges, 0,8 g, wurde mit einer Lösung von 0,2 g Kali in 1 ccm Wasser verrieben, mit 10 ccm Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nochmals mit derselben Menge Kalilauge behandelt. Beim Verdunsten des Äthers schieden sich 0,12 g farblose Krystalle aus, die sowohl für sich, als auch gemischt mit dem aus α -Äthylmethyluracil dargestellten Äthylpropylmethyluracil, bei 63—65° schmolzen.

4-Methyl-1-äthyl-3-propyluracil,
 β -Äthyl- α -propylmethyluracil.



1 g α -Propylmethyluracil (Schmelzp. 170—172°) wurden ebenso wie die β -Verbindung äthyliert. Der ätherische Auszug hinterließ 0,6 g eines erstarrenden Öles, aus dem durch Abpressen auf Ton und Umkrystalli-

sieren aus Ligroin 0,25 g Krystalle gewonnen wurden, die ihren Schmelzpunkt, 38—40°, beim Umkrystallisieren nicht mehr änderten, mit α -Äthyl- β -propylmethyluracil gemischt aber schon bei Zimmertemperatur teilweise schmolzen.

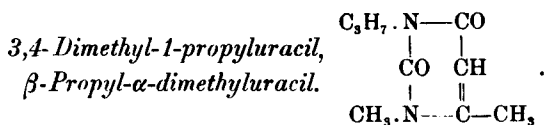


I. Aus 1,4-Dimethyluracil. 2 g β -Dimethyluracil wurden mit 80 ccm absolutem Alkohol, 4,86 g Propyljodid und 1,6 g Kali, wie oben beschrieben, erhitzt. Dem Rückstande der alkoholischen Lösung entzog Benzol 0,3 g eines beim Reiben erstarrenden Öles. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther und Ligroin wurden 0,05 g farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 52—54° erhalten.

Aus dem in Benzol unlöslichen Teile wurde 1 g unverändertes β -Dimethyluracil (Schmelzp. 260—262°) zurückgewonnen.

II. Aus 4-Methyl-3-propyluracil. 1 g α -Propylmethyluracil (Schmelzp. 170—172°) wurde mit 1,7 g Jodmethyl, 0,67 g Kali und 15 ccm absolutem Alkohol behandelt. Benzol nahm aus dem Produkte 1,1 g eines beim Reiben erstarrenden Öles auf. Die Krystalle wurden in wäßriger Lösung mit Tierkohle entfärbt und aus einem Gemisch von Ligroin und Äther umkrystallisiert. Ausbeute 0,3 g grünlichgelb gefärbter, bei 52—54° schmelzender Krystalle. Farbe und Schmelzpunkt änderten sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht.

Das Gemisch mit der unter I beschriebenen Substanz schmolz ebenfalls bei 52—54°.



I. Aus 3,4-Dimethyluracil. 1,5 g α -Dimethyluracil wurden mit 60 ccm absolutem Alkohol, 3,6 g Propyljodid

und 1,2 g Kali propyliert. Das Propyldimethyluracil wurde mit Benzol aufgenommen und aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 0,5 g farblose Krystalle vom Schmelzp. 85—87°.

II. Aus 4-Methyl-1-propyluracil. 1 g β -Propylmethyluracil (Schmelzp. 184°) wurde mit 15 ccm absolutem Alkohol, 1,7 g Jodmethyl und 0,67 g Kali methyliert, das Produkt wie beim vorigen Versuche isoliert. Ausbeute 0,35 g Krystalle vom Schmelzp. 85—87°, der sich durch Beimischung des unter I beschriebenen Präparates nicht änderte.

4-Methyl-1-allyluracil (β -Allylmethyluracil) und 4-Methyl-3-allyluracil (α -Allylmethyluracil).

84 g Methyluracil wurden, wie bei der Darstellung der Äthylverbindungen, mit 56 g Allyljodid und 20 g Kali in alkoholischer Lösung erhitzt. Die Verarbeitung des Produktes geschah ebenfalls nach der dort angegebenen Methode.

Ein Diallylmethyluracil konnte aus dem ätherischen Auszuge nicht in fester Form gewonnen werden; die ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als Monoallylverbindungen.

Das Gewicht des Chloroformextraktes betrug 27 g.

Aus Alkohol wurden 4,3 g α -Allylmethyluracil vom Schmelzp. 168—169° und aus der Lauge durch Umkrystallisieren aus Wasser 1,27 g β -Allylmethyluracil, Schmelzp. 180—182°, in reinem Zustande erhalten.

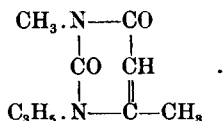
I. 0,1495 g (Schmelzp. 168—169°) gaben 21,85 ccm Stickgas bei 16,5° und 758 mm Druck; entspr. 16,88 Proz. N.

II. 0,1021 g (Schmelzp. 180—182°) gaben 15,35 ccm Stickgas bei 17° und 735 mm Druck; entspr. 16,80 Proz. N.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_2$: N = 16,87 Proz.

Die Konstitution der Allylverbindungen wurde wie die der Propylderivate bestimmt.

1,4-Dimethyl-3-allyluracil,
 α -Allyl- β -dimethyluracil.

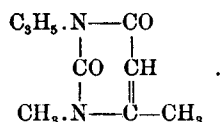


I. Aus 1,4-Dimethyluracil durch Behandlung von 2 g des Körpers mit 100 ccm absolutem Alkohol, 4,86 g Allyljodid und 1,6 g Kali. Das Allyldimethyluracil wurde durch Benzol gelöst und dreimal aus Äther umkrystallisiert.

Ausbeute 0,07 g Substanz vom Schmelzp. 45—47°.

II. Aus 4-Methyl-3-allyluracil. 2 g α -Allylmethyluracil, Schmelzp. 168—169°, wurden mit 25 ccm absolutem Alkohol, 3,42 Jodmethyl und 1,35 g Kali methyliert. Das Allyldimethyluracil wurde mit Äther ausgezogen und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert. Ausbeute 0,65 g. Die Substanz schmolz für sich und mit der unter I. beschriebenen gemischt bei 45—47°.

3,4-Dimethyl-1-allyluracil,
 β -Allyl- α -dimethyluracil.



2 g α -Dimethyluracil wurden mit 40 ccm absolutem Alkohol, 4,86 g Allyljodid und 1,6 g Kali behandelt, das Allyldimethyluracil durch Äther isoliert und aus Äther umkrystallisiert. Ausbeute 0,45 g vom Schmelzpunkt 59—61°. Das Gemisch mit dem oben beschriebenen α -Allyl- β -dimethyluracil erweichte schon bei Zimmertemperatur.

α - und β -Isobutylmethyluracil.

84 g Methyluracil wurden wie bei der Darstellung der Äthylderivate mit 62 g Isobutyljodid und 20 g Kali in alkoholischer Lösung erhitzt. Die Umsetzung verlief äußerst träge und war selbst nach 55 stündigem Kochen bei weitem nicht beendet. Die Trennung der Produkte geschah ebenso wie die der Äthylderivate.

Das durch Äther gelöste Diisobutylmethyluracil war nicht zum Krystallisieren zu bringen.

Das Gemisch der Isobutylmethyluracile wog nur 4,4 g. Abwechselndes Krystallisieren aus Alkohol und Wasser lieferte zwei Körper, von denen der aus Alkohol rein gewonnene 1,4 g wog und bei 195—196° schmolz, während von dem aus Wasser krystallisierten 0,6 g vom Schmelzp. 133—135° erhalten wurden.

I. 0,1022 g (Schmelzp. 195—196°) gaben 13,25 ccm Stickgas bei 15° und 768 mm Druck; entspr. 15,28 Proz. N.

II. 0,1451 g (Schmelzp. 133—135°) gaben 19,0 ccm Stickgas bei 16° und 767 mm Druck; entspr. 15,34 Proz. N.

Berechnet für $C_6H_8N_2O_2$: 15,38 Proz. N.

Zur Erzielung einer besseren Ausbeute wurde der Versuch gemacht, die Isobutylmethyluracile nach der von Behrend und Dietrich¹⁾ für die Darstellung des α -Dimethyluracils benutzten Methode durch Erhitzen von trockenem Kaliummethyluracil mit Isobutyljodid im geschlossenen Rohre zu gewinnen, doch wurden weder bei 140—160° noch bei 190—200° in Chloroform lösliche Produkte erhalten. Die Röhren öffneten sich im zweiten Falle unter sehr starkem Druck, wohl infolge der Bildung von Isobutylen.

Schließlich wurde noch ohne besseres Ergebnis versucht, die Umsetzung dadurch zu beschleunigen, daß an Stelle des Alkohols der um 30° höher siedende Isobutylalkohol verwendet wurde. Die Versuche, die Konstitution der Isobutyldimethyluracile durch Darstellung der Isobutyldimethyl- oder Isobutyläthylmethyluracile aufzuklären, waren erfolglos, da diese Körper nicht krystallisierten.

In Anbetracht der Schwierigkeit, genügende Mengen Material zu erhalten, mußte auch darauf verzichtet werden, die Frage durch Untersuchung des Verhaltens gegen Kaliumpermanganat²⁾ zu lösen.

¹⁾ Diese Annalen **309**, 266 (1899).

²⁾ Diese Annalen **323**, 160 (1902).

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

2-Jod-5-äthyl-1-methylbenzol und Derivate mit mehrwertigem Jod;

von *C. Willgerodt* und *Max Jahn*.

(Eingelaufen am 12. Oktober 1911.)

I. 2-Jod-5-äthyl-1-methylbenzol.

Als Ausgangsmaterial für diese Verbindung diene das o-Toluidin. Nach einer Vorschrift von Benz¹⁾ wurde dasselbe mit absolutem Alkohol und Chlorzink in geschlossenen Röhren bei einer Temperatur von 280° in das o-Amino-m(5)-äthyltoluol übergeführt. Das hierbei gewonnene Öl wurde mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet und fraktioniert destilliert. — Die Stellung 5 der Äthylgruppe in dieser Verbindung wurde nachgewiesen mit Hilfe des aus der Base dargestellten Jodäthyltoluols. Durch Oxydation mit Chromsäure geht dasselbe in die p-Jodmethyltoluylsäure, $C_6H_3(CO_2H)^{(1)}J^{(4)}.CH_3^{(3)}$, vom Schmelzp. 214° über. Diese Säure wurde auch von Grahl²⁾ aus dem as-o-Jod-m-Xylol, $C_6H_3CH_3^{(1)}CH_3^{(3)}J^{(4)}$, durch Oxydation gewonnen. Sowohl durch Grahls als auch durch unsere Arbeiten ist somit festgestellt, daß bei der soeben gedachten Behandlung von o-Toluidin mit Alkoholen das Alkyl in die Parastellung zur Aminogruppe tritt.

Zur Darstellung des as-o-Jod-m(5)-äthyltoluols wurden 50 g der zwischen 215—245° übergehenden Fraktion der Base in 75 g konz. Schwefelsäure gelöst und unter Kühlung und beständigem Umrühren tropfenweis mit einer Lösung von 26 g Natriumnitrit in 125 g Wasser versetzt. In die Lösung der entstandenen Diazoverbindung wurde dann nach und nach eine Lösung von 61,5 g

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1650 (1882).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 86 (1895).

Jodkalium in 125 g Wasser eingetragen und das Reaktionsgemisch längere Zeit sich selbst überlassen. Zur Vollendung der Reaktion wurde dasselbe auf einem Wasserbade erwärmt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr wahrzunehmen war. Am Boden des Gefäßes hatte sich ein dunkles Öl abgesetzt, von dem die darüberstehende wäßrige saure Flüssigkeit abgegossen wurde. Der hinterbleibende Rückstand wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ging ein schweres, bräunlichgelbes Öl über, das von Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und über festem Ätzkali fraktioniert wurde. Der Siedepunkt des so gewonnenen reinen Jodäthyltoluols lag bei 242° ; es stellt ein schwach gelbgefärbtes Öl dar, das in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol und Eisessig löslich ist.

	Ber. für $C_9H_{11}J$	Gef.
J	51,63	51,51

II. Jodoso- und Jodoverbindungen.

a) Jodosoverbindungen.

1. *1-Methyl-5-äthyl-2-phenyljodidchlorid.*

Nach vielen Versuchen haben wir festgestellt, daß die einzig brauchbare Darstellungsmethode für dieses Jodidchlorid die ist, daß man 1 Volum des öligen Jodids in $1\frac{1}{2}$ Volum Eisessig löst und in die gut gekühlte Lösung einen kräftigen Chlorstrom einleitet. Nach längerer Zeit scheidet sich alsdann das Jodidchlorid in gelben, nadelförmigen Krystallen aus, die sich zu Rosetten vereinigen.

Das so erhaltene Produkt vermag man leicht abzusaugen und zu trocknen. — Ligroin- und Chloroformlösungen des Jodides sind für die Darstellung des Jodidchlorides ungeeignet. Aus Chloroformlösungen scheidet sich das Jodidchlorid überhaupt nicht ab und aus Ligroin und Gemischen von Ligroin und Chloroform — wenn nicht zuviel Chloroform anwesend ist — fällt zunächst

ein Öl aus, das erst nach längerer Chlorzufuhr zu einem dichten Krystallbrei gesteht, dem selbst nach längerem Absaugen immer noch ölige Bestandteile anhängen, die bewirken, daß die ganze Masse beim Abpressen auf Tonplatten verschmiert. Das Äthyltolyljodidchlorid ist in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff mehr oder weniger leicht löslich. Bei längerem Liegen an der Luft und viel schneller noch beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen gibt es Chlor ab und geht in das Jodäthyltoluol zurück.

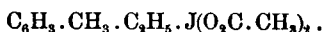
	Ber. für $C_9H_{11}Cl_2J$	Gef.
Cl	22,40	22,35

2. 2-Jodoso-1-methyl-5-äthylbenzol.

Die Jodosoverbindung erhält man in guter Ausbeute, wenn man das aus Eisessig ausgefallene Jodidchlorid absaugt, auf Tonplatten so lange trocknet, bis es nicht mehr nach Essigsäure riecht, fein pulvert und darauf in 10prozentige Sodalösung oder auch in Natronlauge einträgt. Beim Umrühren der Flüssigkeit verliert das Jodidchlorid bald seine gelbe Farbe und geht in ein weißes Pulver über. Nach Vollendung der Reaktion wird das entstandene Jodosoäthyltoluol abgesaugt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und mit Ligroin so lange geschüttelt, bis das zurückgebildete Jodäthyltoluol vollständig ausgezogen ist. Das Jodosoäthyltoluol ist in geringer Menge in Äther löslich, sonst aber in den gebräuchlichen neutralen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; sein Zersetzungspunkt liegt bei 162°.

In bezug auf die Darstellung der Jodosoverbindung sei noch bemerkt, daß sich Jodidchlorid bei der Behandlung mit Alkalien zusammenballt und schließlich in eine butterartige Masse übergeht, sobald es noch mit Eisessig behaftet ist.

	Ber. für $C_9H_{11}OJ$	Gef.
O	6,11	5,72

3. *Essigsäures 2-Jodoso-1-methyl-5-äthylbenzol,*

Jodosoäthyltoluol löst sich in Eisessig ziemlich leicht auf. Wird die erhaltene Lösung auf einem Wasserbade eingengt, so scheidet sich beim Erkalten eine weiße, mikrokrySTALLINISCHE Masse ab. Das trockne Salz schmilzt bei 104°.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{J}$	Gef.
akt. O	4,40	4,46

β) 2-Jodo-1-methyl-5-äthylbenzol

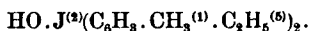
wird durch Destillation der Jodosoverbindung mit Wasserdampf gewonnen; hierbei geht der zurückgebildete Jodkörper mit den Dämpfen über, während die Jodoverbindung in Wasser gelöst zurückbleibt. Die klare Lösung wird abfiltriert und ziemlich stark eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich das Jodoäthyltoluol in den meisten Fällen in Flocken ab und nur bei ganz bestimmten Konzentrationen wurden nadelförmige Krystalle erhalten. Wird die Lösung zu weit eingedampft, so gesteht sie zu einer schleimigen Gallerte, die nach dem Absaugen und Trocknen in ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver zerfällt.

Das Jodomethyläthylbenzol ist in Wasser und Eisessig löslich. Gegen 161° explodiert es mit starkem Knall.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{J}$	Gef.
O	11,51	11,48

III. Jodiniumverbindungen.

a) Di-1-methyl-5-äthylphenyl-2-jodiniumverbindungen.

1. *Di-1-methyl-5-äthylphenyl-2-jodiniumhydroxyd,*

Verreibt man äquimolekulare Mengen von Jodoso- und Jodoäthyltoluol mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser und rührt das innige Gemenge längere Zeit mit einer Turbine, so erhält man eine ziemlich stark alkalisch reagierende Lösung der Base. Die Reaktion wird sehr

beschleunigt, wenn man die Mischung auf 40—50° erwärmt, wobei die Löslichkeit der Jodoverbindung eine große Rolle spielt. Da indessen die ursprünglich erhaltene Lösung neben dem Hydroxyd eine bestimmte Menge des Jodats enthält, so versetzt man dieselbe, um zu einer reinen Lösung der Base zu gelangen, mit schwefliger Säure und Jodkalium, wodurch Base und Jodat quantitativ in das Jodid übergehen, das dann mit Silberoxyd umgesetzt wird. Die so gewonnene, stark alkalisch reagierende Lösung dient zur Darstellung der Salze. In freiem Zustande vermag man das Hydroxyd nicht zu gewinnen; weil es sich beim Abdunsten der Lösung im Exsiccator über festem Ätzkali zersetzt.

2. *Di-1-methyl-5-äthylphenyl-2-jodiniumchlorid.* Versetzt man die Lösung der Base mit Salzsäure, so fällt das salzsaure Salz nicht sofort aus. Sobald man aber die Wandungen des Gefäßes mit einem Glasstabe reibt, entstehen an den geriebenen Stellen kleine weiße Nadeln, die sich beim Stehenlassen der Lösung stark vermehren. Krystallisiert man das gewonnene Salz aus Wasser um, so erhält man dicke, wasserhelle, rhombische Prismen, die mit der Zeit undurchsichtig werden, wenngleich sie ihren Glanz behalten. Außer in Wasser ist das Chlorid in Alkohol und Chloroform ziemlich leicht löslich, in Äther ist es fast unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 148°. Das Chlor läßt sich aus der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat ausfällen.

	Ber. für $C_{18}H_{22}ClJ$	Gef.
Cl	8,86	8,72

3. *Das Platindoppelsalz* fällt in Form rötlichgelber Nadelchen aus, wenn man die Chloridlösung mit Platinchlorid versetzt. In Äther ist es unlöslich, in Wasser, Alkohol und Chloroform schwer löslich; sein Schmelzpunkt liegt genau bei 163°.

	Ber. für $C_{36}H_{44}Cl_6J_2Pt$	Gef.
Pt	17,14	17,36

4. *Quecksilberdoppelsalz*, $(C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5)_2JCl, HgCl_2$. Man löst das Jodiniumchlorid in Wasser und versetzt mit Sublimatlösung. Beim Reiben der Gefäßwände fällt das Doppelsalz in kleinen, weißen Nadelchen aus, die sich leicht in heißem Wasser und Alkohol auflösen. In Äther ist das Doppelsalz unlöslich; sein Schmelzpunkt liegt bei $109-110^\circ$.

	Ber. für $C_{18}H_{22}Cl_3JHg$	Gef.
Hg	29,78	29,71

5. *Das Bromid* fällt als weißer, pulveriger Niederschlag aus, wenn die Lösung der Base mit Bromwasserstoffsäure versetzt wird. Aus heißem Wasser krystallisiert es in kleinen, seidenglänzenden Nadeln, die sich auch in heißem Alkohol leicht lösen. In Äther und Chloroform ist das Bromid fast unlöslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 162° .

	Ber. für $C_{18}H_{22}BrJ$	Gef.
Br	17,98	17,90

6. *Jodid*. Trägt man Jodkalium in die Lösung der Base ein, so entsteht ein weißer, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag, der nicht umkrystallisiert werden kann, da er sich in Alkohol und Wasser sehr schwer und in Äther und Chloroform gar nicht löst. Wie alle übrigen Salze der zugrunde liegenden Base ist auch das Jodid recht beständig und zeigt einen scharfen, bei 134° liegenden Schmelzpunkt, bei dem es in Jodäthyltoluol zerfällt.

	Ber. für $C_{18}H_{22}J_2$	Gef.
J	51,63	51,48

7. *Nitrat*. Säuert man die Lösung der Base mit verdünnter Salpetersäure an und läßt die Lösung eindunsten, dann scheidet sich das Nitrat in weißen, rhombischen Krystallen aus. In Wasser, Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich, in Äther dagegen unlöslich. Unter Zersetzung schmilzt es gegen 150° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

	Ber. für $C_{18}H_{22}O_3NJ$	Gef.
N	3,25	3,48

8. Das *Pyrochromat* fällt als hell orangefarbiger, mikrokristallinischer Niederschlag aus, wenn man die Lösung der Base mit Kaliumbichromat versetzt. Es ist löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Am Licht zersetzt es sich in kurzer Zeit, und es verpufft beim Erhitzen auf einem Platinblech. Sein Zersetzungspunkt liegt gegen 132° .

Zur Analyse wurde die Substanz in salzsaurer Lösung durch Alkohol reduziert und das Chromhydroxyd mit Ammoniak gefällt.

	Ber. für $C_{38}H_{44}O, J_2Cr_2$	Gef.
Cr	10,99	10,94

b) Monojod-di-1-methyl-5-äthylphenyl-
2-jodiniumverbindungen.

1. *Monojod-di-1-methyl-5-äthylphenyl-2-jodiniumhydroxyd*, $HO \cdot J(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5)(C_6H_2J \cdot CH_3 \cdot C_2H_5)$. Vorstehende Base wurde nur in ihrer alkalisch reagierenden wäßrigen Lösung dargestellt und konnte nicht isoliert werden. Man stellt zunächst nach dem Vorgange von Victor Meyer und Hartmann¹⁾ das *Sulfat* dar, indem man je 5 g Jodosomethyläthylbenzol sehr langsam in kleinen Portionen in etwa 75 g mit Eis und Kochsalz gekühlte konz. Schwefelsäure einträgt. Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man eine hellgelb gefärbte Lösung, die mit Eisstückchen stark verdünnt und von den festen, sich am Boden absetzenden Massen abgegossen wird. Zur Gewinnung der Salze der Base kann man in den meisten Fällen die ursprünglich erhaltene Sulfatlösung verwenden. Aus dem durch Umsetzung mit Jodkalium erhaltenen Jodid (s. u.) kann mit Silberoxyd und Wasser eine Lösung der freien Base dargestellt werden.

2. Das *Chlorid* fällt durch Salzsäure aus der Lösung des Sulfats in Form eines gelblichen Niederschlags aus, der in heißem Wasser löslich ist; beim Erhitzen schrumpft

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 27, 431 (1894).

es schon bei 40° zusammen, schmilzt aber erst vollständig gegen 88° .

3. *Das Platindoppelsalz* wird aus der Sulfatlösung durch Zusatz einer salzsauren Lösung von Platinchlorid gewonnen. Es fällt in Form eines fleischfarbigen, amorphen Niederschlags, der sich nicht umkrystallisieren läßt. Beim Erhitzen erleidet das Doppelsalz schon bei 64° eine Veränderung und schmilzt unter Zersetzung bei 110 — 111° .

	Ber. für $C_{36}H_{42}Cl_6J_4Pt$	Gef.
Pt	14,03	13,79

4. *Quecksilberdoppelsalz*. Versetzt man die Lösung des Sulfates mit einer salzsauren Lösung von Quecksilberchlorid, so erhält man einen gelblich weißen, flockigen Niederschlag des Doppelsalzes, der in Wasser fast unlöslich ist. Beim Erhitzen schrumpft diese Verbindung schon bei 42° zusammen und schmilzt gegen 87° .

	Ber. für $C_{18}H_{31}Cl_3J_2Hg$	Gef.
Hg	25,08	24,56

5. *Das Bromid* fällt auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zum Sulfat als hellorangefarbiger, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag aus, der wegen seiner leichten Zersetzlichkeit im Dunkeln getrocknet werden muß. Das Bromid ist in Wasser fast unlöslich; in Alkohol ist es schwer, aber in Chloroform leicht löslich. Bei 43° schrumpft es zusammen, schmilzt aber erst bei 101° .

	Ber. für $C_{18}H_{31}BrJ_2$	Gef.
Br + J	58,49	57,59

6. *Das Jodid* wird mit Jodkalium aus dem Sulfat ausgefällt; der dabei entstehende gelbliche, amorphe Niederschlag muß schnell abgesaugt und im Dunkeln getrocknet werden. In Alkohol und Chloroform ist das Jodid ziemlich leicht löslich, in Äther löst es sich schwer, in Wasser ist es unlöslich. Beim Erhitzen auf 62° ändert es seine Farbe und schrumpft zusammen, gegen 82° fängt es an zu schmelzen.

	Ber. für $C_{18}H_{31}J_3$	Gef.
J	61,65	61,60

7. *Das Pyrochromat* fällt als orangefarbiger Niederschlag aus, wenn das Sulfat mit Kaliumbichromatlösung versetzt wird. Dieses Salz ist sehr zersetzlich; es muß deshalb schnell abgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Es schmilzt bei 52° zu einer dunkeln Flüssigkeit, die bei 87° wieder fest wird; bei höherer Temperatur bläht es sich auf. In Lösungsmitteln ist das Pyrochromat schwerer löslich als alle anderen Salze der zugrunde liegenden Base. Auf Alkohol wirkt es schon bei geringer Wärme oxydierend ein.

Ber. für $C_{36}H_{42}O_7J_4Cr_2$	Gef.
Cr	8,68
	8,21

c) *o*-Tolyl-1-methyl-5-äthylphenyl-
2-jodiniumverbindungen.

1. *o*-Tolyl-1-methyl-5-äthylphenyl-2-jodiniumhydroxyd, $(CH_3 \cdot C_6H_4)(J.OH)(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5)$. Man verreibt äquimolekulare Mengen von *o*-Jodotoluol und *o*-Jodosom(5)-äthylbenzol mit feuchtem Silberoxyd zu einem Brei an und rührt denselben mit Wasser einige Stunden mit einer Turbine bei einer Erwärmung auf $40-50^{\circ}$. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Silberoxyds und des entstandenen Jodiniumjodats erhält man eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, die nur Spuren des Jodiniumjodats enthält. Man erkennt dies in der Weise, daß man das Filtrat mit schwefliger Säure versetzt; man erhält dadurch keine Fällung, sondern nur ein schwaches Opalisieren der Flüssigkeit. Die ursprünglich erhaltene Lösung der Base läßt sich somit ohne weiteres zur Darstellung der Salze verwenden.

2. *Das Chlorid* der gemischten Base gewinnt man, indem man ihre Lösung mit Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Salz in Form einer weißen, krystallinischen Masse ab. Beim Umkrystallisieren derselben aus heißem Wasser bilden sich zuerst kleine, weiße Nadeln; sobald aber die Lösung verdünnter geworden ist, entstehen kompaktere Krystalle in Form

rhombischer Säulen. In Wasser ist das Chlorid leicht löslich, überdies kann man auch Alkohol und Chloroform als Lösungsmittel verwenden. Bei 174° schmilzt es zu einer klaren, hellbraunen Flüssigkeit.

	Ber. für $C_{16}H_{18}ClJ$	Gef.
Cl	9,53	9,49

3. *Das Platindoppelsalz* fällt als fleischfarbiger Niederschlag, wenn man die wäßrige Lösung des Chlorids mit alkoholischem Platinchlorid versetzt. Goldglänzende Blättchen aus Alkohol, in Wasser schwer, in Chloroform dagegen ziemlich leicht löslich. Schmelzpt. 174° (Zers.).

	Ber. für $C_{32}H_{36}Cl_6J_3Pt$	Gef.
Pt	18,02	18,38

4. *Quecksilberdoppelsalz*. Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorids mit einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung, so entsteht ein weißer, krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich dann das Doppelsalz in kleinen Nadelchen aus, die bei 133° schmelzen. In heißem Wasser und Alkohol löst es sich leicht, in Chloroform schwer, in Äther ist es unlöslich.

	Ber. für $C_{16}H_{18}Cl_3JHg$	Gef.
Hg	31,08	30,52

5. *Das Bromid* krystallisiert aus Wasser in glänzenden weißen, kleinen Nadeln. Es ist in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich, in Äther unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 167° . Man erhält es durch Fällung der Base mit Bromwasserstoffsäure in Form gelblicher Flocken.

	Ber. für $C_{16}H_{18}BrJ$	Gef.
Br	19,18	18,99

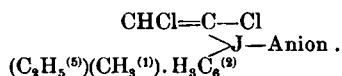
6. *Das Jodid* fällt als weißer, flockiger Niederschlag aus, wenn man die Basenlösung mit Jodkalium versetzt. Getrocknet stellt es ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver dar. In Wasser, Alkohol und Chloroform ist es schwer löslich; sein Zersetzungspunkt liegt gegen 135° .

	Ber. für $C_{16}H_{18}J_2$	Gef.
J	54,74	54,63

7. *Das Pyrochromat.* Wenn man in die Lösung der Base eine Kaliumbichromatlösung einträgt, so fällt zunächst ein hellorangefarbiger Niederschlag aus, der sich beim Umrühren zu einem roten Klumpen zusammenballt. Entfernt man diesen aus der Flüssigkeit, so scheiden sich aus ihr beim Stehen orangefarbige Flocken ab. Beide Niederschläge liefern beim Umkrystallisieren aus Alkohol kleine, orangefarbige Nadeln des Pyrochromats, das in Wasser und Alkohol leichter, in Chloroform schwerer löslich ist. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt es sich explosionsartig bei etwa 138°.

	Ber. für $C_{11}H_9O_7J_2Cr_2$	Gef.
Cr	11,69	11,53

d) Dichlorvinyl-1-methyl-5-äthylphenyl-2-jodniumverbindungen,



Fettaromatische Substanzen dieser Art wurden schon im Jahr 1895 von Willgerodt¹⁾ dargestellt, aber zu jener Zeit als Dichloräthylverbindungen angesprochen. — Durch die Arbeiten von Thiele und Haakh²⁾ ist indessen der Beweis geführt worden, daß die vermeintlichen Dichloräthylverbindungen Dichlorvinylverbindungen sind und daß sich bei ihrer Entstehung an das Acetenylradikal nicht 2 Mol. Salzsäure, sondern zwei Chloratome anlagern.

Der Ansicht dieser Forscher vermochte sich Willgerodt um so mehr anzuschließen, als er die Jodidchloride schon längst als Chlorierungsmittel erkannt hatte, die in ähnlicher Weise wie Antimonpentachlorid Chlor abzugeben vermögen. Dazu kommt dann weiter noch der ganz eigentümliche, langanhaltende, penetrante Geruch dieser Substanzarten, der mehr mit Dichlorvinyl- als mit Dichloräthylverbindungen in Einklang zu bringen ist.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2110 (1895).

²⁾ Diese Annalen 369, 135—145 (1909).

1. *Dichlorvinyl-1-methyl-5-äthylphenyl-2-jodiniumchlorid*, $C_2HCl_2(J.Cl)C_6H_3.CH_3.C_2H_5$. Das aus 10 g Silbernitrat in bekannter Weise erhaltene und gut ausgewaschene Acetylsilber-Silberchlorid wurde mit 10 g 5-Äthyl-o-tolyljodidchlorid und Wasser innig verrieben, mit Wasser verdünnt und einige Stunden mit der Turbine gerührt. Filtriert man nach dieser Zeit den festen Rückstand ab, so befindet sich das Jodiniumchlorid in der Lösung und scheidet sich daraus beim Verdunsten in kleinen, weißen, rhombischen Krystallen ab. Da es in konz. Salzsäure fast unlöslich ist, so kann man es mit derselben aus der ursprünglich erhaltenen Lösung sofort ausfällen und aus Wasser umkrystallisieren. Auch in Alkohol und Chloroform ist es ziemlich leicht löslich, in Äther aber unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 144° . Aus wäßrigen Lösungen kann das als Säurerest gebundene Chlor mit Silbernitrat gefällt werden.

	Ber. für $C_{11}H_{13}Cl_3J$	Gef.
1 Cl	9,40	9,14

2. *Platindoppelsalz*. Wird die wäßrige Lösung des Chlorids mit alkoholischem Platinchlorid versetzt, so fällt das Platindoppelsalz in Form eines dunkelgelben, krystallinischen Niederschlags, der in Wasser, Alkohol und Chloroform ziemlich schwer löslich ist. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt sich das Salz unter fortschreitender Bräunung bis zur Schwärzung.

	Ber. für $C_{22}H_{24}Cl_{10}J_2Pt$	Gef.
Pt	17,86	17,91

3. *Quecksilberdoppelsalz*, $(C_2HCl_2)(C_6H_3.CH_3.C_2H_5)-J.Cl.HgCl_2$. Beschickt man die wäßrige Lösung des Jodiniumchlorids mit einer alkoholischen Sublimatlösung, so scheidet sich das Doppelsalz erst nach einiger Zeit in Form kleiner, weißer Nadeln ab. In Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther ist es ziemlich leicht löslich. Beim Aufbewahren wird es mißfarbig. Schmelzp. 67° .

	Ber. für $C_{11}H_{12}Cl_5JHg$	Gef.
Hg	30,84	30,48

4. *Das Bromid* fällt als weißer, krystallinischer Niederschlag, wenn man das Chlorid mit Bromkalium versetzt.

Es ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Äther aber schwer löslich. Schmelzp. 126°. Das Brom läßt sich aus wäßriger Lösung mit Silbernitrat fällen.

Ber. für $C_{11}H_{12}Cl_2BrJ$	Gef.
Br 18,96	18,64

5. *Das Jodid* wird durch Jodkalium als gelber, flockiger Niederschlag aus dem Chlorid erhalten. Nach dem Trocknen stellt es ein mikrokristallinisches Pulver dar, das sich nicht umkristallisieren läßt. Es ist so zersetzlich, daß es beim Auflösen in Chloroform die Lösung durch Ausscheidung von Jod violett färbt. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 71° unter fast explosionsartigem Zerfall.

Ber. für $C_{11}H_{12}Cl_2J_2$	Gef.
Halogen 69,29	68,58

6. *Das Nitrat* wird erhalten, wenn man die Chloridlösung mit verdünnter Salpetersäure versetzt und die Flüssigkeit abdunsten läßt. Kleine Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber schwer in Chloroform lösen. Das Nitrat ist leicht zersetzlich; beim Erwärmen färbt es sich zunächst gelb und schmilzt dann bei 93—94°.

Ber. für $C_{11}H_{12}O_3Cl_2JN$	Gef.
N 3,46	3,51

7. *Das saure Sulfat*, $(C_2HCl_2)(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot C_2H_5)J \cdot O \cdot SO_3H$, scheidet sich aus der mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Chloridlösung nach einiger Zeit als weißes Pulver ab, das aus sehr kleinen Nadelchen besteht. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Schmelzp. 56°. Auch dieses Salz ist unbeständig; beim Aufbewahren wird es grau.

Ber. für $C_{11}H_{12}O_4Cl_2JS$	Gef.
SO_4 21,87	21,53

8. *Das Pyrochromat* fällt bei Zusatz von Kaliumbichromatlösung zu der des Chlorids als orangefarbiger Niederschlag, der sich schon während des Abfiltrierens zersetzt und in eine dunkle Schmiere übergeht. Das Salz konnte aus diesem Grunde nicht analysiert werden.

Freiburg i. B., den 11. Oktober 1911.

s-Jodpseudocumol und Derivate;

von *C. Willgerodt* und *Robert Meyer*.

I. s-Jodpseudocumol, $C_6H_2(CH_3)_3$ ^{(1, 2, 4) J⁽⁵⁾}.

(Eingelaufen am 12. Oktober 1911.)

Das s-Jodpseudocumol ist das Ausgangsmaterial für alle nachstehend beschriebenen Verbindungen. Am bequemsten und billigsten gewinnt man es nach Edingers Jodierungsmethode¹⁾, indem man 11 g Pseudocumol in 100 ccm benzolfreiem Petroläther löst und mit 20 g fein zerriebenem Jodschwefel und 100 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,34 gegen 4 Stunden auf einem Wasserbade gelinde am Rückflußkühler erwärmt. Nach Abdestillieren des Petroläthers wird das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf übergetrieben, getrocknet und im Vakuum destilliert. Das so gewonnene, reine Jodpseudocumol schmilzt scharf bei 37°.

	Ber. für $C_6H_{11}J$	Gef.
J	51,63	51,52

II. Derivate des s-Jodpseudocumols mit mehrwertigem Jod.

a) Jodosoverbindungen des s-Jodpseudocumols.

1. s-Pseudocumyljodidchlorid, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot JCl_2$.

Als bestes Lösungsmittel für das Ausgangsmaterial hat sich bei der Darstellung des Jodidchlorides das Ligroin erwiesen. Wegen der ziemlich großen Löslichkeit des Chloradditionsproduktes in Ligroin ist es erforderlich bei der Chlorierung sehr konzentrierte Lösungen des Jodids zu verwenden. Während des Einleitens von Chlor ist sehr stark zu kühlen, denn bei gewöhnlicher Temperatur entstehen Chlorsubstitutionsprodukte. Die Abscheidung des Jodidchlorids kann durch Reiben an den Gefäßwänden erheblich beschleunigt werden. Die

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2875 (1900).

abfiltrierte Krystallmasse ist hellgelb. Leitet man in das Filtrat wiederum Chlor ein, so werden die letzten Reste des Jodids chloriert, und die Ausbeute an Jodidchlorid wird dadurch fast quantitativ. Auf Tonteller ausgebreitet, hält sich das Jodidchlorid einige Zeit. In geschlossenen Gefäßen dagegen zersetzt es sich bald und zerfließt unter Bräunung und Ausstoßen von Salzsäure. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 66°. Beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -Normalthiosulfatlösung findet man immer viel zu wenig Chlor. Dieser Mindergehalt erklärt sich in der Weise, daß während der Titration Chlor substituierend in den Kern eintritt und somit als aktives, Jod freimachendes Chlor verloren geht, wie das häufig der Fall ist.

	Ber. für $C_9H_{11}JCl_2$	Gef.
Cl	22,39	12,59

Chinolin-s-Pseudocumyljodidchlorid und *Pyridin-s-Pseudocumyljodidchlorid* werden in Form weißer Nadeln erhalten, wenn man Chinolin- oder Pyridin-Benzollösungen mit festem Jodidchlorid versetzt und die entstehenden Lösungen verdunsten läßt. Die erhaltenen Produkte wurden auf Tontellern durch Übergießen mit Äther gereinigt, sie konnten aber wegen ihrer großen Zersetzlichkeit nicht analysiert werden.

2. *s-Jodosopseudocumol*, $C_6H_2(CH_3)_3JO$.

Wird frisch bereitetes, völlig von Ligroin befreites Jodidchlorid mit verdünnter Natronlauge innig verrieben, so tritt sofort ein Farbenwechsel ein und nach wenigen Stunden ist die Reaktion vollendet. Nach dem Auswaschen mit Wasser und dem Ausziehen mit Äther stellt das reine Jodosopseudocumol ein gelblich weißes Pulver dar, das den charakteristischen Jodosogeruch besitzt; in Wasser, Äther und Benzol ist es fast unlöslich. Zersetzungsp. 171°.

	Ber. für $C_9H_{11}OJ$	Gef.
O	6,11	5,91

Das Jodosopseudocumol ist nicht sehr haltbar; nachdem es 3 Tage aufbewahrt worden war, lieferte es beim Titrieren nur noch 5,67 Proz. Sauerstoff.

Wurde das Filtrat vom Jodosopseudocumol mit schwefliger Säure versetzt, so entstand eine starke Trübung, die durch das unlösliche Jodid der symmetrischen Jodiniumbase hervorgerufen wurde.

3. Essigsäures s-Jodosopseudocumol.

Löst man Jodosopseudocumol in Eisessig, so kristallisieren beim Verdunsten des Lösungsmittels weiße Nadeln des Acetats aus. Schmelzp. 123°.

	Ber. für $C_{13}H_{17}O_4J$	Gef.
act. O	4,40	4,48

Während das essigsäure s-Jodosopseudocumol sich durch Beständigkeit auszeichnet, sind die Salze der anorganischen Sauerstoffsäuren so zersetzlich, daß ihre Reindarstellung nicht gelingt.

b) s-Jodopseudocumol, $C_6H_2(CH_3)_3JO_2$.

Zur Darstellung verreise man das Jodidchlorid mit konz. Natriumhypochlorit zu einem feinen Brei und rühre denselben nach Zusatz einer größeren Menge des Oxydationsmittels einige Tage mit einem Rührapparat, bis die suspendierte Masse vollständig weiß erscheint. Das mit Wasser und Äther ausgewaschene Jodopseudocumol löst sich in heißem Wasser und ebenso in kochendem Eisessig, aus dem es sich gallertartig abscheidet. Sein Explosionspunkt liegt bei 210°.

	Ber. für $C_6H_{11}O_2J$	Gef.
O	11,51	11,47

c) Jodiniumverbindungen.

α) Di-s-pseudocumyljodiniumverbindungen, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2J^-$ Anion.

1. Das *Hydroxyd* entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen s-Jodoso- und Jodopseudocumol längere Zeit mit

frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser behandelt. Die vom überschüssigen Silberoxyd und vom jodsauren Silber abfiltrirte, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit enthält die Jodiniumbase, die im reinen Zustande nicht gewonnen werden kann.

Sowohl die Salze dieser wie aller anderen in dieser Arbeit beschriebenen Jodiniumbasen werden aus den Lösungen der Basen durch Zusatz der entsprechenden Säuren oder Salze erhalten.

2. Das *Chlorid* fällt als weißes, krystallinisches Pulver, wenn die Base mit konz. Salzsäure versetzt wird. Beim Aufbewahren wird es schon nach kurzer Zeit gelblich. In Wasser, Alkohol und Chloroform ist es löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 107° . Das als Säurerest gebundene Chlor läßt sich aus wäßriger Lösung durch Silbernitrat fällen.

	Ber. für $C_{18}H_{22}ClJ$	Gef.
Cl	8,86	8,72

3. Das *Platindoppelsalz* wird mit Salzsäure und Platinchlorid aus der Base als orangegelbes Krystallpulver abgeschieden. Schmelzp. 159° .

	Ber. für $C_{38}H_{44}Cl_6J_2Pt$	Gef.
Pt	17,14	17,38

4. Das *Goldchloriddoppelsalz* wird mit einer Lösung von Goldchlorid in verdünnter Salzsäure aus der Lösung der Base als citronengelbe Fällung ausgeschieden. Aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln. Schmelzp. 90° .

	Ber. für $C_{18}H_{22}Cl_4JAu$	Gef.
Au	27,99	27,4

5. Das *Bromid* fällt als weißer Niederschlag, wenn man Bromkalium in die Lösung der Base einträgt. Aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln, die bei 118° schmelzen.

	Ber. für $C_{18}H_{22}BrJ$	Gef.
Hal.	46,52	45,87

6. Das *Jodid*, mit Jodkalium als hellgelber krystallinischer Niederschlag ausgefällt, ist sehr zersetzlich. Schmelzp. 120° .

	Ber. für $C_{18}H_{22}J_2$	Gef.
J	51,63	51,44

7. *Das Pyrochromat* wird mit Kaliumbichromatlösung dargestellt. Der erhaltene gelbe, amorphe Niederschlag muß, da er zersetzlich ist, rasch getrocknet werden. Bei 95° fängt das Salz an sich zu zersetzen; bei 120° explodiert es.

Ber. für $C_{36}H_{44}O_7J_2Cr_2$	Gef.
Cr 10,99	10,90

β) *Monojod-di-s-pseudocumyljodiniumverbindungen*,
 $(C_9H_{11})(C_9H_{10}J).J$ -Anion.

Das Sulfat der diesen Verbindungen zugrunde liegende Base entsteht, wenn man z. B. 5 g des nicht vollkommen getrockneten Jodpseudocumols in etwa 75 g stark abgekühlter, konz. Schwefelsäure auflöst. Ist die Jodosoverbindung trocken, so tritt leicht Verpuffung ein. Die hellgelb gefärbte Lösung des entstandenen Sulfats wird durch Eintragen von Eisstücken verdünnt und von den verharzten Nebenprodukten abfiltriert. Sämtliche Salze lassen sich direkt aus der verdünnten Sulfatlösung ausfällen.

1. *Das Chlorid* fällt als gelblicher Niederschlag aus dem Sulfat durch Salzsäure. Es zersetzt sich, wie alle Salze dieser Base, am Lichte binnen kurzer Zeit. Schmelzpunkt 106°. In Alkohol und Chloroform ist es unverändert löslich. Beim Kochen mit Wasser wird es zum Teil zersetzt.

Da das Chlorid durch seine Doppelsalze charakterisiert wird, wurde es nicht analysiert.

2. *Das Platinchloriddoppelsalz* fällt beim Eintragen einer salzsauren Platinchloridlösung in die Lösung des Sulfats als fleischfarbiger, krystallinischer Niederschlag aus. Schmelzp. 150°, nachdem schon vorher teilweise Zersetzung eingetreten ist.

Ber. für $C_{36}H_{42}Cl_6J_4Pt$	Gef.
Pt 14,03	14,31

3. *Das Quecksilberchloriddoppelsalz*. Fügt man zu dem Sulfat eine mit Salzsäure versetzte Quecksilber-

chloridlösung, so fällt das Doppelsalz als hellgelber, amorpher Niederschlag aus, der leicht in Chloroform, Alkohol und warmem Wasser löslich ist. Es schmilzt bei 108°.

	Ber. für $C_{19}H_{21}Cl_3J_2Hg$	Gef.
Hg	25,08	24,65

4. *Das Goldchloriddoppelsalz* wird als citronengelber, amorpher Niederschlag durch Goldchloridchlorwasserstoff gefällt. Etwas über 100° beginnt die Zersetzung des Doppelsalzes, seine Verflüssigung tritt aber erst bei 134° ein.

	Ber. für $C_{18}H_{21}Cl_4J_2Au$	Gef.
Au	23,72	23,9

5. *Das Bromid* wurde mit Bromkalium ausgefällt in Form einer hellgelben, amorphen Masse. Es löst sich leicht in Chloroform, weniger leicht in Alkohol; in Äther und Wasser ist es unlöslich. Schmelzp. 105°.

	Ber. für $C_{18}H_{21}BrJ_2$	Gef.
Hal.	58,49	57,94

6. *Das Jodid* fällt aus der Sulfatlösung mit Jodkalium als weißes, amorphes Pulver aus. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen sintert es zusammen und schmilzt gegen 112°. In Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich.

	Ber. für $C_{18}H_{21}J_3$	Gef.
J	61,65	61,39

7. *Das Pyrochromat* wird mit Kaliumbichromatlösung aus der Sulfatlösung gefällt. Der orangefarbige, flockige Niederschlag muß wegen seiner leichten Zersetzbarkeit schnell abfiltriert und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden; bei 113° fängt das Bichromat an sich zu zersetzen.

	Ber. für $C_{36}H_{42}O_7J_4Cr_2$	Gef.
Cr	8,68	8,94

γ) *Phenyl-s-pseudocumyljodiniumverbindungen*,
 $(C_6H_5)(C_9H_{11}) \cdot J\text{-Anion.}$

1. Das *Hydroxyd* ist das Ausgangsmaterial für die hierher gehörigen Salze, die entweder direkt aus der

Base selbst oder aus dem daraus gewonnenen Chlorid dargestellt werden. — Die alkalisch reagierende Lösung der Base erhält man durch Verarbeitung von Jodbenzol und s-Jodosopseudocumol mit feuchtem Silberoxyd und Wasser.

2. *Das Chlorid* scheidet sich als krystallinisches Pulver aus, wenn man die Base mit Salzsäure versetzt und die Wände des Gefäßes mit einem Glasstabe reibt. Es schmilzt bei 186°. Analysen wurden vom Platin-, Gold- und Quecksilberchloriddoppelsalz ausgeführt.

3. *Das Platinchloriddoppelsalz* fällt gelb und amorph aus, wenn man die alkoholische Lösung des Jodiniumchlorids mit Platinchlorid versetzt. Bei 168° beginnt es, sich zu zersetzen, schmilzt aber erst vollkommen bei 188°.

	Ber. für $C_{30}H_{32}Cl_6J_4Pt$	Gef.
Pt	18,50	18,28

4. *Das Goldchloriddoppelsalz* fällt als citronengelber, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man die Base mit einer salzsauren Goldchloridlösung versetzt. Schmelzpunkt 117°.

	Ber. für $C_{15}H_{16}Cl_4JAu$	Gef.
Au	29,76	29,24

5. *Das Quecksilberchloriddoppelsalz* scheidet sich auf Zusatz von konz. Sublimatlösung zur Lösung des Chlorids als weißer Niederschlag aus. Aus Alkohol krystallisiert es in weißen Nadeln, die bei 161° schmelzen.

	Ber. für $C_{15}H_{16}Cl_4JHg$	Gef.
Hg	31,77	31,18

6. *Das Bromid* läßt sich aus dem Chlorid mit Bromkalium fällen. Das so erhaltene weiße Pulver krystallisiert aus heißem Wasser in Form von Nadeln. Schmelzp. 173°.

	Ber. für $C_{15}H_{16}BrJ$	Gef.
Br	19,85	19,79

7. *Das Jodid* wird mit Jodkalium aus der Chloridlösung als hellgelber, krystallinischer Niederschlag ab-

geschieden. Schon nach kurzer Zeit bräunt es sich unter Zersetzung. Zersetzungspunkt 147° .

	Ber. für $C_{15}H_{18}J_2$	Gef.
J	56,44	56,32

8. Das *Pyrochromat* wurde aus der Base mit Kaliumbichromat in orangefarbigen Flocken ausgefällt, die sich zusammenballen und in ein krystallinisches Pulver übergehen. Sein Explosionspunkt liegt bei 184° .

	Ber. für $C_{30}H_{32}O_7J_2Cr_2$	Gef.
Cr	12,07	12,05

δ) *p-Tolyl-s-pseudocumyljodiniumverbindungen*,
 $(C_7H_7)(C_9H_{11}) \cdot J$ -Anion.

1. Das *Hydroxyd* ist nur in seiner stark alkalisch reagierenden wäßrigen Lösung erhalten worden, die entsteht, wenn Jodotoluol und Jodosopseudocumol mit Silberoxyd und Wasser in bekannter Weise verarbeitet werden.

2. Das *Chlorid* entsteht als weißer Niederschlag beim Ansäuern der Base mit Salzsäure. Aus heißem Wasser krystallisiert es in Nadeln, die bei 171° schmelzen.

	Ber. für $C_{16}H_{18}ClJ$	Gef.
Cl	9,53	9,34

3. Das *Platinchloriddoppelsalz* krystallisiert aus Alkohol in goldglänzenden Blättchen, die sich bei 165° schwärzen und, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, zusammensintern. Es wurde aus alkoholischem Platinchlorid und wäßriger Basenlösung erhalten.

	Ber. für $C_{32}H_{36}Cl_6J_4Pt$	Gef.
Pt	18,02	17,85

4. Das *Goldchloriddoppelsalz* kann aus der Base mit salzsaurer Goldchloridlösung gefällt werden. Es krystallisiert in citronengelben Nadeln, löst sich in Alkohol und Chloroform und schmilzt bei 71° .

	Ber. für $C_{16}H_{18}Cl_4JAu$	Gef.
Au	29,14	28,77

5. Das Quecksilberchloriddoppelsalz fällt aus dem Jodiniumchlorid mit Quecksilberchlorid als weißer Niederschlag, der in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Es krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 81° .

	Ber. für $C_{16}H_{18}Cl_3JHg$	Gef.
Hg	31,08	30,62

6. Das Bromid wird aus der Base mit Bromkalium dargestellt; es ist ein weißes, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 148° .

	Ber. für $C_{16}H_{18}BrJ$	Gef.
Br	19,18	18,96

7. Das Jodid fällt beim Versetzen der Base mit Jodkalium als hellgelbes Pulver und beginnt sich zu zersetzen bei 108° . Es ist in Alkohol und Äther schwer löslich.

	Ber. für $C_{16}H_{18}J_2$	Gef.
J	54,74	54,58

8. Das Pyrochromat wurde aus der Basenlösung mit Kaliumbichromat gefällt. Da es in Wasser ziemlich leicht löslich ist, so krystallisieren aus dem Filtrat beim Verdunsten des Wassers schöne, orangefarbige Nadeln aus vom Zersetzungspunkt 149° .

	Ber. für $C_{39}H_{86}O_7J_2Cr_2$	Gef.
Cr	11,96	11,83

ε) Dichlorvinyl-s-pseudocumyljodiniumverbindungen,
($CHCl=CCl$)(C_9H_{11}).J-Anion.

1. Chlorid. s-Pseudocumyljodidchlorid wird mit der berechneten Menge Acetylsilber-Silberchlorid und Wasser verrieben und der erhaltene Brei einige Stunden mittelst eines Rührwerkes gerührt. Aus dem Filtrat kann alsdann das weiße Chlorid mit konz. Salzsäure gefällt werden. Schmelzp. 169° , in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich, in Äther aber unlöslich.

2. Das Platinchloriddoppelsalz fällt als hell fleischfarbiges, krystallinisches Pulver, wenn man die Lösung des Chlorids mit Platinchlorid versetzt. Beim Erhitzen

über 100° beginnt es sich zu zersetzen, wird bei höherer Temperatur schließlich schwarz und schmilzt bei 150° . In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es wenig oder gar nicht löslich.

	Ber. für $C_{22}H_{24}Cl_{10}J_2Pt$	Gef.
Pt	17,82	17,92

3. *Das Goldchloriddoppelsalz* entsteht als citronengelber, krystallinischer Niederschlag, wenn die Chloridlösung mit salzsaurer Goldchloridlösung versetzt wird. Bei 108° bräunt es sich, schrumpft bei steigender Temperatur zusammen und verflüssigt sich gegen 134° .

	Ber. für $C_{11}H_{12}Cl_6J_2Au$	Gef.
Au	28,93	28,66

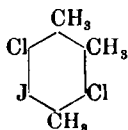
4. *Das Bromid* wird durch Bromkalium aus dem Chlorid als weißer, amorpher Niederschlag von geringer Beständigkeit gefällt. Schmelzp. 131° .

	Ber. für $C_{11}H_{12}Cl_2BrJ$	Gef.
Br	18,95	18,65

5. *Das Jodid* wird als gelber, amorpher Niederschlag aus dem Chlorid durch Jodkalium gefällt. Es ist sehr zersetzlich. Schmelzp. 96° .

	Ber. für $C_{11}H_{12}Cl_2J_2$	Gef.
Hal.	69,29	68,49

III. p-Dichlor-s-jodpseudocumol und Versuche zur Darstellung seines Jodidchlorids.



Wird in eine nicht gekühlte Chloroformlösung des s-Jodpseudocumols Chlor eingeleitet, so erhält man nicht das Jodidchlorid, sondern ein Chlorsubstitutionsprodukt, das beim Verdunsten des Chloroforms in langen, durchsichtigen Nadeln krystallisiert, die kein aktives Chlor enthalten, da sie aus Jodkalium kein Jod frei machen. Zu derselben Verbindung gelangt man auch, wenn man

in verdünnter Ligroinlösung chloriert, aus der sich das Jodidchlorid nicht in kurzer Zeit ausscheiden kann.

Das *p*-Dichlor-s-jodpseudocumol ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich. Besonders schöne Kristalle bleiben zurück beim Eindunsten einer Benzollösung; Schmelzp. 188—189°.

	Ber. für $C_9H_7Cl_2J$	Gef.
Hal.	62,86	62,70

Versuche, das Jodidchlorid des p-Dichlor-s-jodpseudocumols darzustellen. Alle diesbezüglichen, von uns angestellten Versuche mißlingen. Leitet man mehrere Stunden Chlor in eine gut gekühlte Chloroformlösung des Jodids ein, so fällt kein Jodidchlorid aus. Läßt man die Lösung verdunsten, so entstehen wohl etwas gelb gefärbte Nadeln; dieselben vermögen aber kein Jod aus Jodkalium abzuscheiden. Mit Natronlauge übergossen, liefern sie keine Jodosoverbindung, sondern das Ausgangsmaterial.

Aus diesen Resultaten folgt, daß das Jod im *p*-Dichlor-s-jodpseudocumol an der Aufnahme von Chlor und Sauerstoff gehindert ist.

Freiburg i. B., den 11. Okt. 1911.

Zur Kenntnis des Cholesterins III;¹⁾von *L. Tschugaeff* und *P. Kock*.

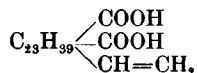
(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der k. Universität St. Petersburg.)

(Eingelaufen am 23. Oktober 1911.)

Bekanntlich herrscht noch große Unsicherheit über die Anzahl der Äthylenbindungen im Molekül des Cholesterins $C_{27}H_{45}OH$ und seiner unmittelbaren Derivate.

Da Cholesterin und seine Ester immer je 2 Atome Chlor oder Brom unter Bildung von charakteristischen, schön krystallisierenden Derivaten aufnehmen, hat man bis vor kurzem²⁾ auf Vorhandensein von nur einer Äthylenbindung im Cholesterinmolekül geschlossen.

Neuerdings haben aber Molinari³⁾ und namentlich Dorée⁴⁾ gezeigt, daß von jedem Cholesterinmolekül 2 Moleküle Ozon gebunden werden, ein Ergebnis, das nach den schönen Untersuchungen von Harries⁵⁾ auf 2 Äthylenbindungen hindeuten sollte. Ganz ähnlich bindet auch Cholestenon, das dem Cholesterin entsprechende Keton, 2 Mol. Ozon und außerdem noch ein Atom Sauerstoff, wie solches auf Grund der Beobachtungen von Harries ebenfalls zu erwarten war. Ferner bindet die aus Cholesterin durch Oxydation mit Kaliumhypobromit erhaltliche Säure⁶⁾ $C_{27}H_{44}O_4 =$



¹⁾ II. Mitteilung diese Ann. 375, 288 (1910).

²⁾ Vgl. z. B. A. Windaus, Arch. Pharm. 246, 117 (1908).

³⁾ Molinari und Fenaroli, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2785 (1908).

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 95, 638 (1909).

⁵⁾ Diese Annalen 343, 311 (1905); 374, 311 (1910).

⁶⁾ Diels und Abderhalden, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3179 (1903); 37, 3092 (1904).

ebenfalls 2 Mol. Ozon und noch 2 Atome Sauerstoff, entsprechend den 2 Karboxylen.

Danach scheint im Cholesterin außer der seither angenommenen Doppelbindung noch eine zweite ungesättigte Bindung vorhanden zu sein, über deren Natur man aber noch vollkommen im Dunkeln ist. Jedenfalls läßt sich aber diese zweite Bindung viel schwerer auflösen als die erste, denn die Fähigkeit 1 Mol. Ozon zu fixieren, bleibt noch im Hydrierungsprodukt des Cholesterins, dem Dihydrocholesterin $C_{27}H_{47}OH$ (β -Cholestanol) erhalten.¹⁾

Diese merkwürdigen Verhältnisse werden noch dadurch wesentlich kompliziert, daß die Anzahl der von einem bestimmten Glied der Cholesteringruppe fixierten Ozonmoleküle in gewissem Grade von den Versuchsbedingungen abzuhängen scheint. So z. B. bindet nach Diels²⁾ Cholesterin nicht 2, sondern 1 Mol. Ozon und noch ein supplementäres Sauerstoffatom. Andererseits sei hier noch darauf hingewiesen, daß das Dihydrocholestanon nicht ein, sondern 2 Mol. Ozon + 1 Atom O fixiert, was mit dem eben erwähnten Verhalten des entsprechenden Alkohols (Dihydrocholesterin) jedenfalls in Widerspruch steht.

Wegen dieser teils unsicheren, teils einander widersprechenden Literaturangaben schien es uns von Interesse, der Frage nach der Anzahl der Doppelbindungen im Cholesterinmolekül auf einem anderen, nämlich auf spektrochemischem Wege näher zu treten.

Über die Refraktion des Cholesterins haben wir in der einschlägigen Literatur nur eine einzige, von J. Kannonnikoff³⁾ herrührende Angabe gefunden, und zwar kommt dieser verdienstvolle Forscher auf Grund von

¹⁾ Desto bemerkenswerter erscheint das Verhalten des α -Cholestanols, welchem die Fähigkeit, Ozon aufzunehmen, vollkommen abgeht.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2596 (1908).

³⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **15**, 475 (1883). Wiss. Nachrichten der Universität zu Kasan. 1883, II.

zwei Bestimmungen (in Benzol- und Chloroformlösung) zum Schlusse, daß im Cholesterin eine der aromatischen Reihe zugehörige Substanz vorliege mit 4 Äthylenbindungen im Molekül. Da er aber zu seinen Berechnungen sich der jetzt mit gutem Recht verworfenen Cholesterinformel $C_{26}H_{44}O$ bediente, so ist diese Schlußfolgerung, die auch sonst mit dem seither bekannt gewordenen Verhalten des Cholesterins kaum in Einklang zu bringen ist, nicht mehr als stichhaltig zu betrachten.¹⁾

Unsere eigenen Messungen sind an den folgenden Körpern der Cholesteringruppe ausgeführt worden: *Cholesterin*, *Cholestan* $C_{27}H_{48}$, *Cholesten* $C_{27}H_{46}$, *Cholesterylen* (α) $C_{27}H_{44}$, *cholesterylxanthogensaures Methyl* $C_{27}H_{45}OCSSCH_3$ u. *dihydrocholesterylxanthogensaures Methyl* $C_{27}H_{47}OCSSCH_3$. Unser Cholesterinpräparat stammte von Kahlbaum und wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigt und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Darstellung des Cholestens befolgten wir genau die Vorschrift von Mauthner und Suida²⁾. Das Cholestan wurde nach dem Verfahren von Willstätter und Mayer³⁾ aus α -Cholesterylen⁴⁾ hergestellt und die übrigen Präparate nach den im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Methoden.⁴⁾ Von denselben ist das dihydrocholesteryl-xanthogensaure Methyl noch nicht beschrieben worden, was aber demnächst geschehen soll.

Sämtliche Substanzen mußten wegen ihres verhältnismäßig hohen Schmelzpunktes in Lösung und zwar meistens in ziemlich verdünnter Lösung untersucht werden. Die

¹⁾ Da leider die betreffende Stelle der Kanonnikoffschen Abhandlung durch einen Druck- oder Schreibfehler entstellt zu sein scheint, ist es uns leider unmöglich gewesen, die Originalzahlen zu einer entsprechenden Umrechnung zu benutzen.

²⁾ Monath. f. Chem. 15, 86 (1894).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1475 (1908).

⁴⁾ L. Tschugaeff und A. Gasteff, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4631 (1909); L. Tschugaeff und W. Fomin, diese Annalen 375, 288 (1910).

dadurch bei der Berechnung der spezifischen Refraktion entstehenden Versuchsfehler werden bei der Multiplikation mit dem hohen Molekulargewicht noch bedeutend vergrößert. Wir mußten daher auf die möglichst große Genauigkeit der Messungen ganz besondere Sorgfalt legen.

Die Refraktionsindizes wurden mit einem Pulfrich-Zeißschen Refraktometer, das noch 5 Einheiten der fünften Dezimale zu bestimmen gestattete, für die Natriumlinie D und die Wasserstofflinie α gemessen.

Die Dichtemessungen führten wir meistens mit einem etwa 9 ccm fassenden Pyknometer aus. Die Temperatur der Messungen wurde genau auf 20° mit Hilfe eines geeichten, in $\frac{1}{10}^{\circ}$ eingeteilten Thermometers eingestellt.¹⁾ Sämtliche Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert und die Dichten auf Wasser von 4°C bezogen. Die Dichtemessungen konnten ebenfalls auf 5 Einheiten der fünften Dezimale genau ausgeführt werden. Als Lösungsmittel wurde durchweg bestes Benzol von Kahlbaum benutzt, das zur Reinigung mit Natrium gekocht und sorgfältig fraktioniert wurde. Es zeigte $d_4^{20} = 0,87864$.

Nach jeder Messungsreihe wurden die Konstanten des Benzols von neuem bestimmt und die erhaltenen Zahlen zur Berechnung der Molekularrefraktion des aufgelösten Körpers benutzt. Die Dichte zeigte hierbei keine nennenswerten Schwankungen, und auch die Refraktionsindizes blieben während der ganzen Versuchsreihe fast genau konstant (vgl. Tabelle I).

Die Berechnung der spezifischen Refraktion R geschah nach der Formel

$$R = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \times \frac{1}{d_1} \times \frac{100 - p}{100} \right) \frac{100}{p},$$

in welcher n und d den Refraktionsindex und die Dichte der Lösung, n_1 und d_1 den Refraktionsindex und die Dichte des Lösungsmittels und p den Gehalt der Lösung an gelöster Substanz in Gewichtsprozenten bedeuten.

¹⁾ Beim Refraktometer wurde die Temperatur mit Hilfe einer Wasserbadvorrichtung konstant erhalten.

Tabelle I.

Substanz	Benzol			Lösung			
	d_1	n_1 für die α -Linie	n_1 für die D -Linie	p	d	n für die α -Linie	n für die D -Linie
Cholesterin $C_{27}H_{45}OH$	0,87864	1,49606 1,49606	1,50090 1,50090	6,018 6,628	0,88420 0,88476	1,49699 1,49699	1,50165 1,50170
α -Cholesterylen $C_{27}H_{44}$	"	1,49615 1,49615	1,50086 1,50095	6,639 10,412	0,88340 0,88612	1,49746 1,49831	1,50207 1,50290
Cholesten $C_{27}H_{46}$	"	1,49615 1,49615	1,50100 1,50100	10,104 17,979	0,88426 0,88912	1,49671 1,49732	1,50113 1,50182
Cholestan $C_{27}H_{48}$	"	1,49615	1,50086	6,151	0,88164	1,49615	1,50076
Cholesteryl-xantho- gensaures Methyl $C_{27}H_{45}OCSSCH_3$	"	1,49615 1,49615	1,50095 1,50095	6,772 11,355	0,88830 0,89506	1,49905 0,50087	1,50366 1,50561
Dihydrocholesteryl- xanthogensaures Me- thyl $C_{27}H_{47}OCSSCH_3$	0,87862	1,49624 1,49624	1,50095 1,50095	10,987 15,665	0,89386 0,90056	1,50027 1,50212	1,50482 1,50663

Tabelle II.

Substanz		Linie α			Linie D		
		I	II	Mittelwert	I	II	Mittelwert
Cholesterin $C_{27}H_{45}OH$	R MR	0,3065 118,42	0,3057 118,10	0,3061 118,26	0,3073 118,71	0,3069 118,58	0,3071 118,65
α -Cholesterylen $C_{27}H_{44}$	R MR	0,3167 116,66	0,3172 116,86	0,3170 116,76	0,3184 117,30	0,3187 117,38	0,3186 117,34
Cholesten $C_{27}H_{46}$	R MR	0,3146 116,52	0,3144 116,44	0,3145 116,48	0,3161 117,07	0,3159 116,98	0,3160 117,03
Cholestan $C_{27}H_{48}$	R MR	0,3142 117,00	— —	0,3142 117,00	0,3158 117,60	— —	0,3158 117,60
Cholesteryl-xantho- gensaures Methyl $C_{27}H_{45}OCSSCH_3$	R MR	0,3033 144,55	0,3019 143,86	0,3026 144,21	0,3040 144,85	0,3039 144,83	0,3040 144,84
Dihydrocholesteryl- xanthogensaures Me- thyl $C_{27}H_{47}OCSSCH_3$	R MR	0,3014 144,27	0,3017 144,34	0,3016 144,31	0,3030 144,98	0,3032 145,08	0,3031 145,03

Tabelle III.

Substanz	Linie α					Linie D				
	MR gefunden	MR berechnet nach Brühl	Δ'	MR berechnet nach Eisenlohr	Δ''	MR gefunden	MR berechnet nach Conrady	Δ'	MR berechnet nach Eisenlohr	Δ''
Cholesterin $C_{27}H_{46}OH$	118,26	117,94	+0,32	118,59	-0,33	118,65	119,10	-0,45	119,15	-0,50
Cholesterylen $C_{27}H_{44}$	116,76	116,06	+0,70	116,57	+0,19	117,34	117,19	+0,15	117,15	+0,19
Cholesten $C_{27}H_{46}$	116,48	116,43	+0,05	117,07	-0,59	117,03	117,58	-0,55	117,62	-0,59
Cholestan $C_{27}H_{48}$	117,00	116,80	+0,20	117,57	-0,57	117,60	117,97	-0,37	118,09	-0,49
Cholesteryl- xanthogensau- res Methyl $C_{27}H_{45}OCSSCH_3$	144,21	—	—	—	—	144,84	144,90	-0,06	144,81	-0,03
Dihydrochole- steryl-xantho- gensaures Me- thyl $C_{27}H_{47}OCSSCH_3$	144,31	—	—	—	—	145,03	145,27	-0,24	145,28	-0,25

Die Molekularrefraktion (MR) ergibt sich aus der spezifischen Refraktion durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht M des gelösten Körpers.

Die Resultate der Messungen sind in den vorstehenden Tabellen zusammengestellt.

Die theoretischen Werte MR der Tabelle III sind nach den bekannten Zahlen von Brühl (α -Linie) und Conrady (D -Linie) einerseits und nach neueren Angaben von Eisenlohr¹⁾ andererseits berechnet,²⁾ und zwar in

¹⁾ Journ. prakt. Chemie 75, 5. Heft (1910).

²⁾ Für die Atomgruppe $C \leq S$ der Xanthogenate wurde der von einem von uns vor mehreren Jahren berechnete Wert $r_D = 18,51$ angenommen. (Vgl. L. Tschugaeff, Untersuchungen in der Terpen- und Campherreihe, Moskau 1903.)

der Voraussetzung, daß im Cholesterinmolekül nur eine einzige Doppelbindung vorhanden sei. In den Spalten Δ' und Δ'' sind die Differenzen zwischen den experimentellen und den (in zweierlei Weise) theoretisch berechneten Werten eingesetzt.

Wie leicht ersichtlich, besteht zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten im allgemeinen eine genügende Übereinstimmung, und zwar liegen die für die Wasserstofflinie α gefundenen Werte meistens zwischen den nach Brühl und nach Eisenlohr berechneten. Ganz beträchtliche Abweichungen treten dagegen auf, wenn man die theoretischen Werte der Molekularrefraktion in der Voraussetzung berechnet, daß im Cholesterinmolekül nicht eine, sondern 2 Äthylenbindungen vorhanden seien.

So z. B. beträgt die Abweichung von der Theorie (nach Brühl und Conrady berechnet), falls man 2 F annimmt:

	α -Linie	D-Linie
Cholesterin	— 1,5	— 2,2
Cholesterylen	— 1,1	— 1,6
Cholesten	— 1,8	— 2,3
Cholestan	— 1,6	— 2,1
Cholesterylxanthogensaures Methyl . . .	—	— 1,8
Dihydrocholesterylxanthogensaures Methyl .	—	— 1,95

Ähnliche Abweichungen erhält man unter Benutzung der Eisenlohrschen Zahlen.

Die Ergebnisse unserer an 6 verschiedenen Gliedern der Cholesteringruppe ausgeführten Messungen führen somit ziemlich übereinstimmend zu dem allgemeinen Resultate, daß im Cholesterinmolekül nur *eine* Doppelbindung in gewöhnlichem Sinne vorhanden ist. Wir hoffen demnächst diese Schlußfolgerung an der Hand eines umfangreicheren Tatsachenmaterials einer erneuerten Prüfung unterziehen zu können.

(Geschlossen den 29. November 1911.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Fig. I. Chlorophyll a.

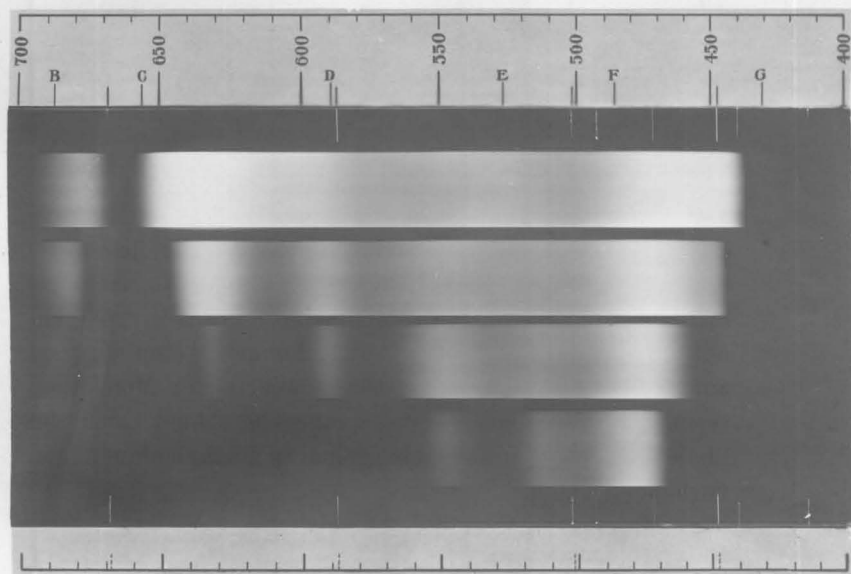


Fig. II. Chlorophyll b.

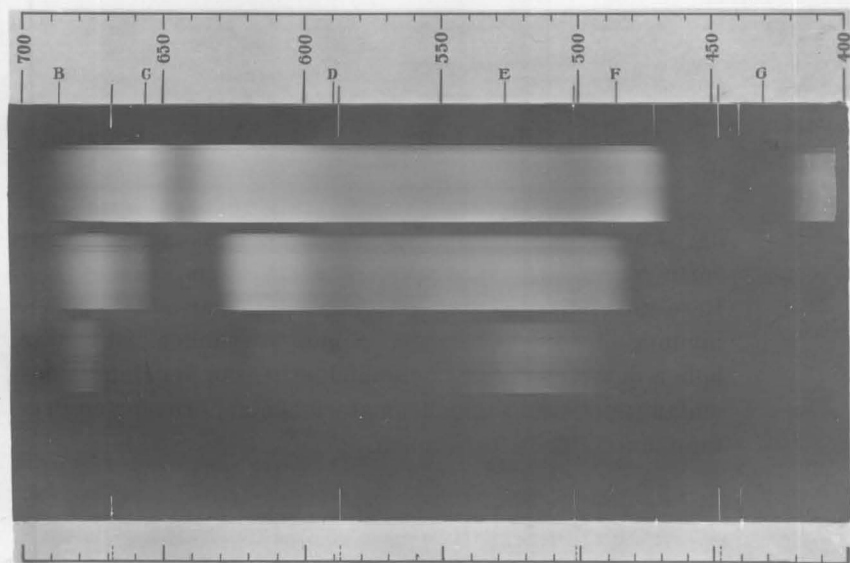


Fig. III. Methylchlorophyllid a.

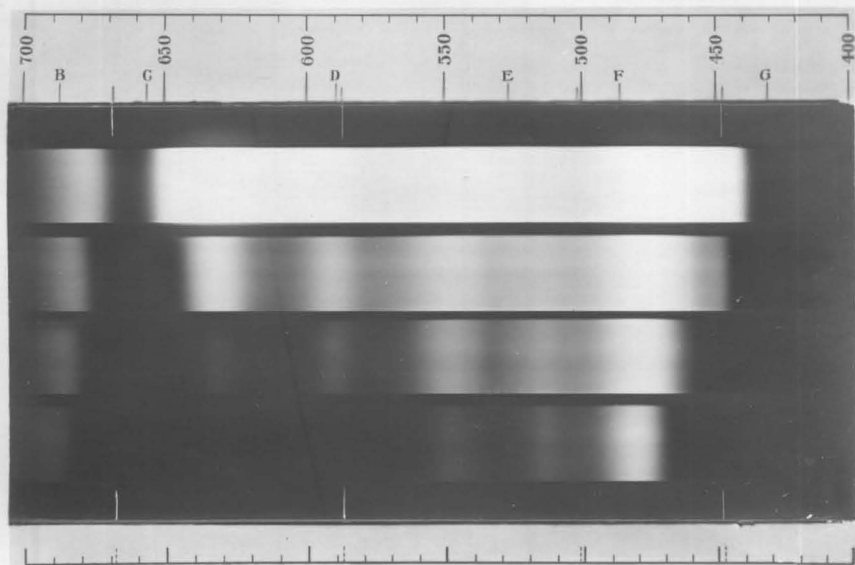


Fig. IV. Methylchlorophyllid b.

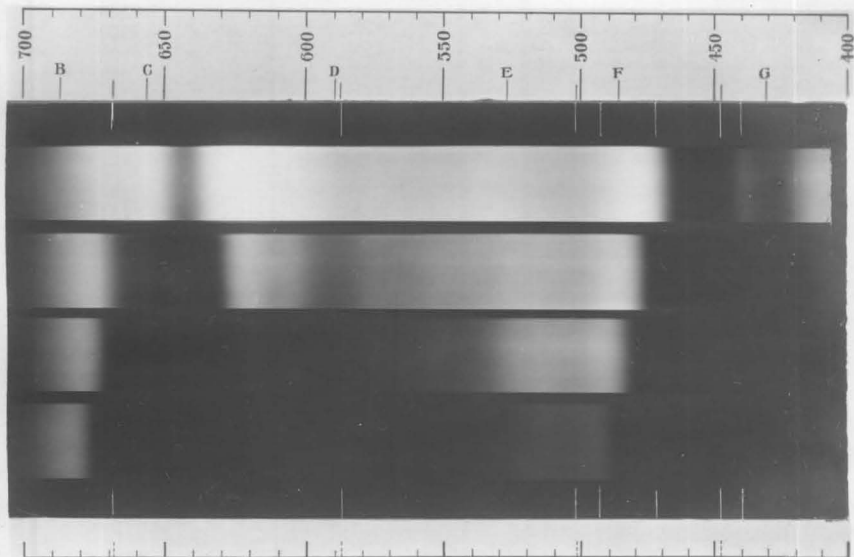


Fig. V. Phaeophytin a.

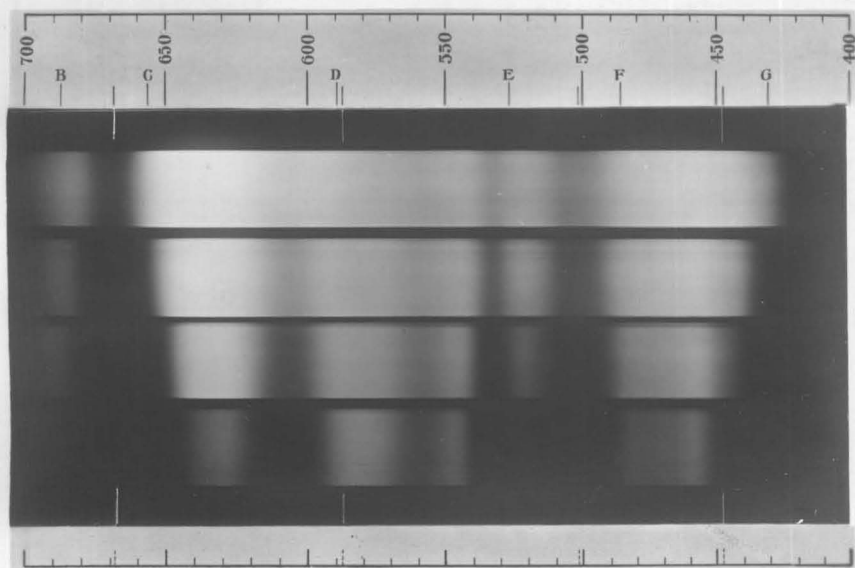


Fig. VI. Phaeophytin b.

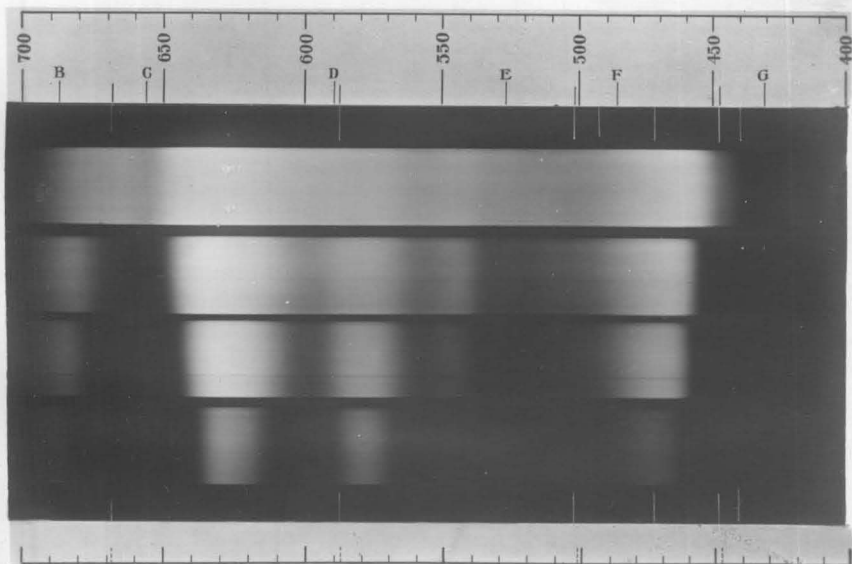


Fig. VII. Methylphaeophorbid a.

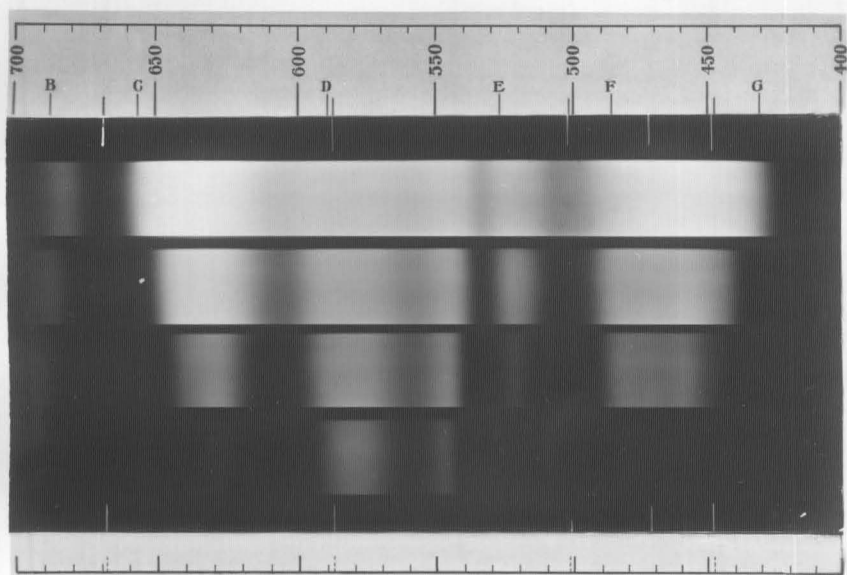


Fig. VIII. Methylphaeophorbid b.

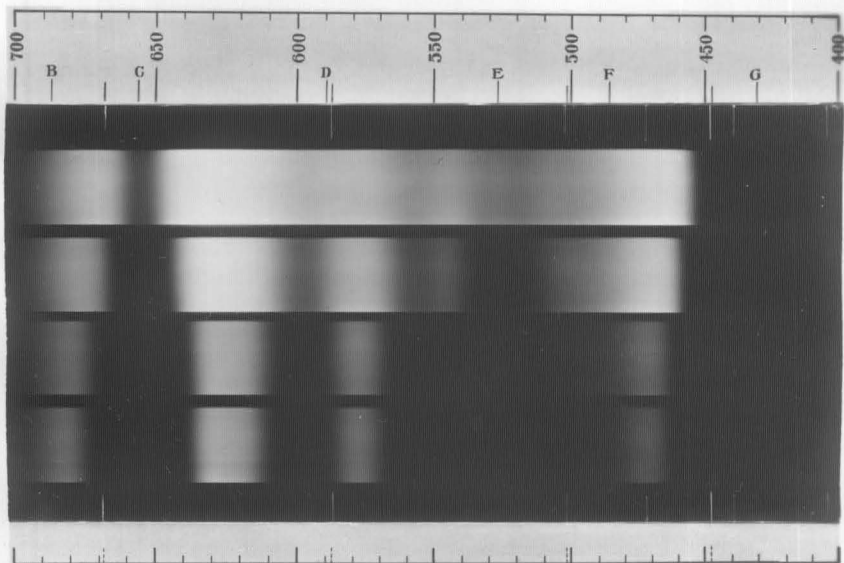


Fig. IX. Phytochlorin e.

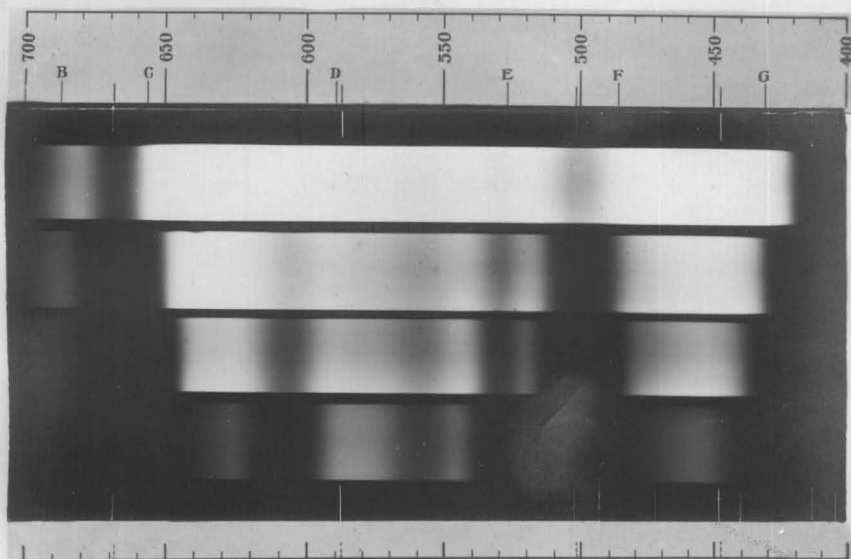


Fig. X. Phytorhodin g.

